

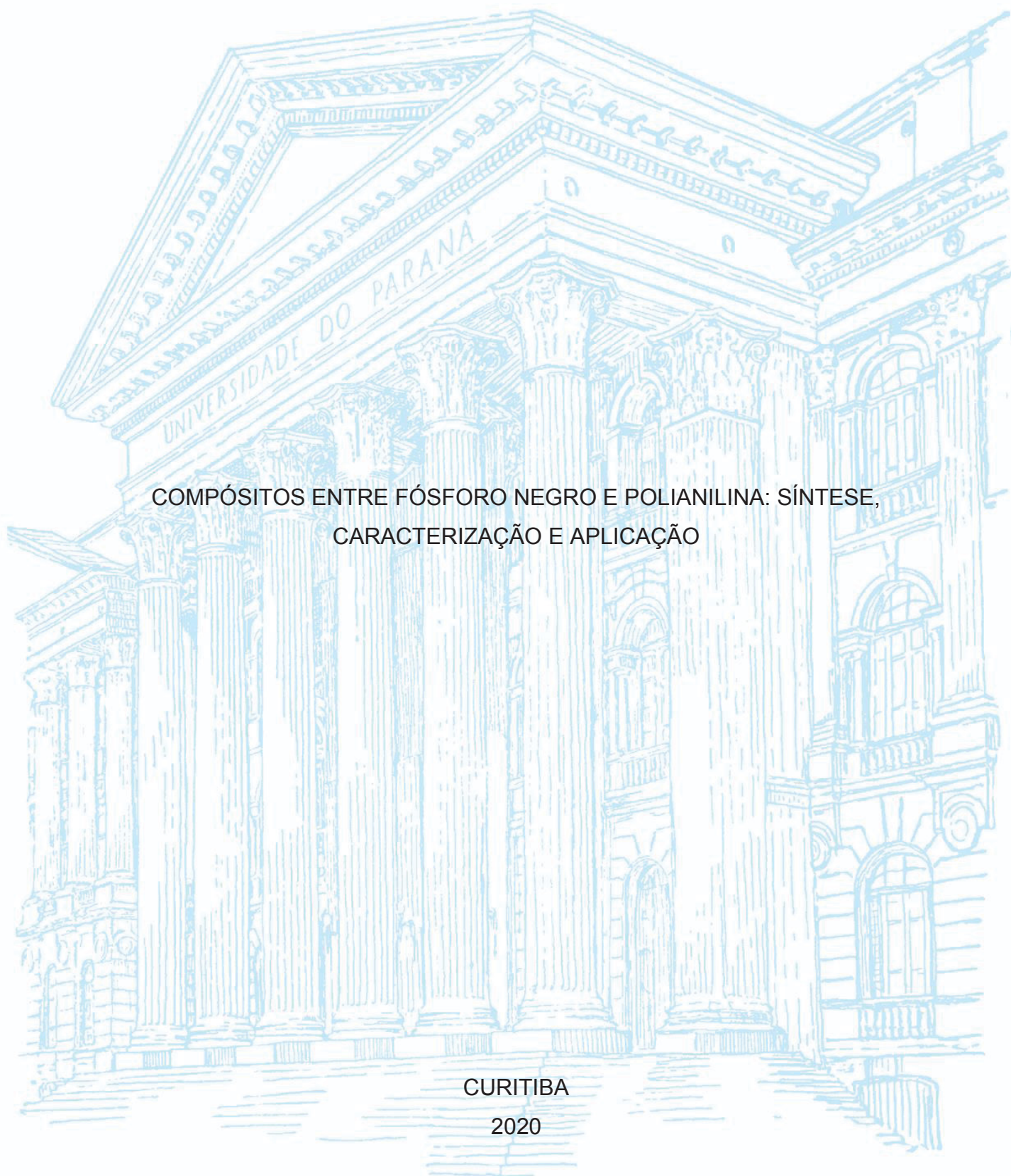
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JÉSSICA ELIZA SILVA FONSACA

COMPÓSITOS ENTRE FÓSFORO NEGRO E POLIANILINA: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO

CURITIBA

2020



JÉSSICA ELIZA SILVA FONSACA

COMPÓSITOS ENTRE FÓSFORO NEGRO E POLIANILINA: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Doutora em Química, no
Programa de Pós-Graduação em Química,
Setor de Ciências Exatas, Universidade
Federal do Paraná.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Aldo J. G. Zarbin

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Elisa S. Orth

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

F676c

Fonsaca, Jéssica Eliza Silva

Compósitos entre fósforo negro e polianilina: síntese, caracterização e aplicação [recurso eletrônico] / Jéssica Eliza Silva Fonsaca. – Curitiba, 2020.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Química, Programa de Pós-Graduação em Ciências Exatas, 2020.

Orientador: Aldo José Gorgatti Zarbin – Coorientador: Elisa Souza Orth

1. Fósforo. 2. Polianilinas. 3. Filmes finos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Zarbin, Aldo José Gorgatti. III. Orth, Elisa Souza. IV. Título.

CDD: 547.47

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894


TERMO DE APROVAÇÃO

**COMPÓSITOS ENTRE FÓSFORO NEGRO E POLIANILINA: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO**


por

JÉSSICA ELIZA SILVA FONSACA

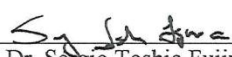
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



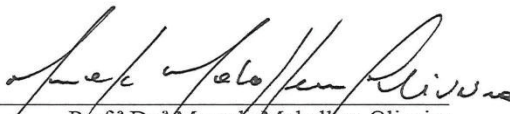
Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin
Orientador
Dep. de Química – UFPR




Prof. Dr. Marcos Assunção Pimenta
Dep. de Física – UFMG



Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara
Dep. de Química – UEPG



Prof.ª Dr.ª Marcela Mohallem Oliveira
Dep. Acadêmico de Química e Biologia – UTFPR



Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Jr.
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 19 de fevereiro de 2020.

*Aos meus pais Luiz e Terezinha,
ao meu irmão Heron e
ao meu marido Sergio, dedico.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Prof. Aldo J. G. Zarbin e Prof^a. Elisa S. Orth, agradeço imensamente a orientação de tantos anos e, acima de tudo, a confiança depositada em mim durante esse percurso. Agradeço a paciência em conduzir meu amadurecimento profissional e o desenvolvimento dessa tese que foi, para mim, tão desafiadora. Por fim, agradeço por sempre nos mostrar que vale a pena sim amar e lutar pela nossa ciência.

Aos meus amigos e padrinhos, Aldo e Elisa, agradeço cada conversa e cada conselho. Obrigada por sempre me receberem com tanto carinho em sua casa, fosse para um bom churrasco, uma cerveja gelada, ou apenas para esperar um pão-de-queijo.. que eu nem quis comer! Obrigada pelas viagens, festas e bares. Acima de tudo, muito obrigada por compartilharem comigo os momentos especiais da vida: vem Vinicius, estamos te esperando!

À Prof.^a Dr^a. Marcela Mohallem de Oliveira, ao Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Jr, ao Prof. Dr. Marcos A. Pimenta e ao Prof. Sergio Toshio Fujiwara, que se prontificaram a avaliar essa tese e contribuir participando da banca de defesa.

À Prof.^a Dr^a. Marcela Mohallem de Oliveira, ao Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Jr e ao Prof. Dr. Herbert Winnischofer, pelas contribuições no exame de qualificação.

À Universidade Federal do Paraná e aos órgãos de fomento CNPq, CAPES, INCT de Nanomateriais de Carbono e FAPESP, por todo o amparo acadêmico e infraestrutura. Sobretudo, agradeço à CAPES pela bolsa concedida.

A todos os funcionários do DQ-UFPR, em especial ao Marcelino Câmara e Fernanda Pinheiro, agradeço todo o auxílio na resolução de assuntos acadêmicos, sempre nos atendendo de forma prestativa.

À Universidade Presbiteriana Mackenzie, em especial ao MackGraphe, por toda a infra-estrutura concedida para desenvolver parte do projeto em São Paulo. Agradeço a todos os alunos, professores e técnicos do MackGraphe, em especial o Henrique 'camarada', por ter me ensinado tanto sobre Raman e BP, sempre com tanta paciência e solicitude.

Aos funcionários da Tescan, em especial ao Daniel Richter e ao Rui Moreira, por sempre nos atenderem de forma tão solícita, sem medir esforços para nos socorrer nos momentos que mais precisamos.

Aos amigos GQMs (e ex-GQMs), eternos companheiros de cafés e churrascos, Foz, Rodriguinho, Adir, Hiany, Carol Matos, Edson, Mascote, Fábio, Laís, Lê, Victor, Nipo, Sami, Ari, Cristian, Helio, Dani Mezalira, Dani Munick, Carol Ferreira, Karol, Lidia, Bruna, Beatriz, Yane e Naiane por construirmos amizades tão especiais, que tornaram tudo mais colorido. Além disso, obrigada por todas as ricas discussões científicas e por terem me ensinado muito do que sei hoje. Em especial, agradeço à Ari toda a companhia nesses anos de laboratório, sendo uma amiga incrível e amável, que levarei para a vida toda. Obrigada por toda a ajuda pessoal e profissional nessa jornada que vivemos. Um agradecimento especial também ao meu colega, amigo e padrinho, Lê, pela parceria incrível de sempre! Obrigada por ser sempre tão solícito, disponível, amável e sorridente!

À Má e à Sofia, minha eterna princesa, agradeço toda a amizade e carinho construídos durante todos esses anos.

Às minhas amadas ‘marrecas’ Sami, Elisa e Laís, incríveis companheiras de todas as horas. Obrigada por me permitirem compartilhar a vida com vocês! Sami, que sorte a minha ter crescido, e amadurecido, no laboratório com você ao lado, pois assim tive o melhor dos exemplos! Obrigada por ter me ensinado tanto, desde a ciência até a organização de churrascos! Elisa, você me recebeu de braços abertos e me ensinou desde as coisas mais simples, como a formatação de um texto, até as mais complexas, como a de nunca deixar de acreditar em mim mesma. Obrigada por toda sua dedicação e tempo doado, sempre com tanto amor! Laís, obrigada pela amiga paciente, presente e carinhosa que você foi. Agradeço imensamente o apoio incansável de todas as horas e por essa parceria incrível, cheia de amor, empatia, reciprocidade e confiança.

Às amigas Carol Stasiak, Fi, Babi, Thami, Thais, Ana, Su e Jéssiquinha, que encheram essa trajetória acadêmica de leveza e doçura. Um agradecimento cheio de amor pelo apoio constante doado a mim durante todos esses anos. Obrigada por me permitirem viver essa amizade rica de amor e cumplicidade, de uma vida toda. Em especial, Fi, obrigada por me guiar quando precisei encontrar o caminho no meio da tempestade. *“A amizade é um amor que nunca morre.”*

Aos colegas do GCC e do GQuimNG, pela amizade e ótimo ambiente de trabalho. Em especial, agradeço à Carol Brambilla e ao Danilo, por terem sido ótimos companheiros de laboratório.

Aos demais amigos e colegas de dentro e fora do DQ-UFPR, de Curitiba e de São Paulo, que de alguma forma contribuíram para que este trabalho se concretizasse. Em especial, agradeço à Si e à Ju por me acolherem e tornarem São Paulo mais linda.

A todos os professores, desde a escola até a universidade, que contribuíram de alguma forma para minha formação acadêmica, seja ensinando, instigando, ou simplesmente me inspirando. Vocês são todos imprescindíveis!

À Ana Caroline Bonato e à Dr^a Roberta Mastromauro, por serem profissionais tão competentes, e humanas, que me ajudaram a entender que *“toda queda pode fazer a gente voar.”*

Às famílias Silva, Fonsaca, Dzioba e Domingues por muitas vezes, mesmo de longe, apoiarem e celebrarem minhas pequenas conquistas.

Ao Coisica, ao Nano e à Lina, pelos ‘ronrons’ calmantes e cheios de amor.

Aos meus pais, Luiz e Terezinha, e ao meu irmão, Heron, agradeço especialmente por sermos a família que somos. Ao meu irmão, agradeço todo o carinho, respeito e parceria de sempre. Aos meus pais, obrigada por dedicarem suas vidas para dar aos seus filhos as oportunidades que vocês não tiveram. Obrigada pelo apoio e amor incondicional de sempre, e por serem minhas maiores inspirações.

Ao meu marido, Sergio, companheiro de mais de 10 anos, agradeço simplesmente tudo. Obrigada por ser meu melhor amigo, marido e companheiro de trabalho. Sobretudo, obrigada por ser força quando a minha faltou, e ser luz quando meu dia escureceu. *“Amar é dar a alguém a paz que o mundo tira.”*

“Ser cientista é ser ingênuo. Estamos tão focados em buscar a verdade, que nem consideramos que poucos realmente querem que a encontremos. Mas ela está sempre lá, mesmo que oculta, mesmo que não falemos dela. A verdade não se importa com nossos desejos ou necessidades, não se importa com nossos governos, ideologias ou religiões. Ela permanecerá esperando, para sempre.”

Chernobyl [seriado]

“Eu prefiro ter questões que não podem ser respondidas, que respostas que não podem ser questionadas.”

*Richard Feynman
Prêmio Nobel em Física (1965)*

“As meninas só precisam aprender a ler para estudar livros de culinária?”

*Maria Goerppert Mayer
Prêmio Nobel em Física (1963)*

“Conheça todas as teorias, domine todas as técnicas, mas ao tocar uma alma humana, seja apenas outra alma humana.”

*Carl G. Jung
(Fundador da psicologia analítica)*

RESUMO

O fósforo negro (**BP**, do inglês *black phosphorus*) é um material versátil e promissor para as mais diversas áreas, com destaque para a de energia (*i.e.* eletrodos de baterias). Sua elevada instabilidade quando exposto a condições ambientes, entretanto, acaba limitando severamente sua manipulação e consequente aplicação. Nesse trabalho, apresentamos um estudo sistemático realizado para obtenção de materiais estáveis baseados em **BP** através da síntese de compósitos com polianilina (**PANI**). Os filmes finos de **BP-PANI** foram sintetizados pelo método interfacial líquido/líquido (L/L), que se baseou inicialmente na polimerização da anilina em uma dispersão des aerada de **BP** (em acetonitrila). Para isso, o **BP** foi esfoliado em banho de ultrassom através de diferentes metodologias, levando à obtenção de quatro compósitos, obtidos autossustentados diretamente na interface L/L (solução ácida/tolueno) após uma etapa de troca de solventes. A caracterização desses materiais mostrou que o **BP** auxilia na prevenção da reticulação das cadeias da **PANI**, tornando os compósitos, em geral, mais polarônicos (*i.e.* condutores). Em seguida, os filmes foram expostos a condições ambientes e monitorados por técnicas espectro e microscópicas. Os resultados mostraram que o início da degradação do **BP** desprotegido se deu com apenas 3 dias, enquanto que, quando na presença de **PANI**, os indícios de degradação ocorreram após 60 dias para o melhor compósito, indicando um aumento de quase 1500% na estabilidade do material. Após atestar a efetiva proteção do **BP** pela **PANI**, os materiais foram avaliados com relação à sua resposta e estabilidade eletroquímica, visando investigar suas propriedades de armazenamento de energia. Nesse caso, a avaliação foi realizada tanto sob atmosfera inerte (fluxo de $N_{2(g)}$) quanto em condições ambientes. Todos os materiais foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman antes e após o estudo. Os resultados mostraram o mesmo comportamento para os filmes **BP-PANI** na presença e na ausência da purga de $N_{2(g)}$, evidenciando a integridade do material quando recoberto pelo polímero. Voltametrias cíclicas e medidas de carga e descarga (CD) foram conduzidas em NaCl, com o objetivo de atestar a possibilidade do uso dos compósitos como eletrodos de baterias aquosas de Na^+ . A preservação do **BP** foi atestada no filme de **BP-PANI** mesmo após 200 ciclos voltamétricos. O **BP** isolado, entretanto, foi degradado logo após o primeiro ciclo voltamétrico, evidenciando a baixa estabilidade química e eletroquímica do material. As curvas de CD mostraram elevados valores de capacidade específica, atingindo cerca de 200 mA h g^{-1} , e alta estabilidade, com uma eficiência coulômbica de 100%. Considerando-se que esses resultados foram obtidos a partir da exposição do **BP** aos ambientes mais nocivos à sua integridade (água com $O_{2(g)}$ dissolvido), esse trabalho mostra-se ainda mais relevante. Dessa forma, apresentamos estratégias eficientes para aumentar a estabilidade do **BP** e atestamos a possibilidade de superar os limites envolvendo as suas reais aplicações.

Palavras-chave: Materiais bidimensionais. Fósforo negro. Polianilina. Filmes finos. Baterias aquosas. Interfaces líquido/líquido.

ABSTRACT

Black phosphorus (**BP**) is a versatile and promising material in several areas, especially in the energy field (*i.e.* electrodes for batteries). Its high instability when exposed to ambient conditions, however, severely limits its manipulation and further application. In this work, we present a systematic study performed in order to obtain stable **BP**-based materials through the synthesis of composites with polyaniline (**PANI**). Thin films of **BP-PANI** were synthesized through the interfacial liquid/liquid (L/L) method, initially based on the aniline polymerization in a deaerated dispersion of BP (in acetonitrile). For this purpose, **BP** was exfoliated in ultrasound bath through different methodologies, leading to four composites, obtained self-sustaining directly at the L/L interface (acid solution/toluene) after a step of solvent exchange. The characterization of these materials showed that **BP** assists to prevent crosslinking of **PANI** chains, generally, leading to more polaronic composites (*i.e.* conductive). In the following, the films were exposed to ambient conditions and monitored through spectro and microscopic techniques. Results showed that the unprotected **BP** started to degrade within 3 days, while when in the presence of **PANI**, degradation evidences started after 60 days of exposition to the best composite, indicating an increase of up to 1500% in the material stability. After attesting the effective protection of **BP** by **PANI**, materials were evaluated regarding their electrochemical response and stability, aiming to investigate storage energy properties. In this case, the evaluation was performed both under inert atmosphere ($N_{2(g)}$ flow) and ambient conditions. All materials were characterized by scanning electron microscopy and Raman spectroscopy before and after the studies. Results displayed the same behaviour for **BP-PANI** films in the presence and the absence of $N_{2(g)}$ purge, evidencing the integrity of covered **BP**. Cyclic voltammetry and charge-discharge (CD) measurements were carried out in NaCl, targeting employing the composites as electrodes for Na^+ aqueous batteries. **BP** preservation was attested in the **BP-PANI** film even after 200 voltammetric cycles. Bare **BP**, however, degraded soon after the first cycle, evidencing its low chemical and electrochemical stability. CD curves showed high values of specific capacity, reaching up to 200 mA h g^{-1} , and great stability, with a coulombic efficiency of 100%. Considering that these results were obtained when exposing **BP** to its most harmful environments (oxygenated water), this work shows to be even more relevant. In this sense, we presented efficient strategies to increase **BP** stability and certified the possibility of overcoming the limits regarding its real applications.

Keywords: Two-dimensional materials. Black phosphorus. Polyaniline. Thin films. Aqueous batteries. Liquid/liquid interfaces.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. FONTES ENERGÉTICAS (1990-2017) (A) NO MUNDO E (B) NO BRASIL.	23
FIGURA 2. IMAGEM ILUSTRATIVA DOS CONSTITUINTES DAS BATERIAS.....	24
FIGURA 3. JANELAS OPERACIONAIS DE DIFERENTES BATERIAS NOS MEIOS	25
FIGURA 4. ILUSTRAÇÃO REPRESENTANDO O SISTEMA DE BATERIAS ION SÓDIO.....	27
FIGURA 5. ILUSTRAÇÃO REPRESENTATIVA DAS DIMENSIONALIDADES E ESTRUTURAS DOS ALÓTROPOS DE CARBONO.....	29
FIGURA 6. REPRESENTAÇÃO ILUSTRATIVA DOS DIFERENTES SÓLIDOS	30
FIGURA 7. (A) ESTRUTURAS E REAÇÕES DE TRANSFORMAÇÃO E (B) IMAGENS FOTOGRAFICAS DOS ALÓTROPOS DE FÓSFORO.	31
FIGURA 8. REPRESENTAÇÃO (A) DA ESTRUTURA DO BP, (B) DOS ORBITAIS ENVOLVIDOS NAS LIGAÇÕES P-P, (C) das direções no <i>flake</i> de BP, (d) espectros raman obtidos com polarização do laser 532 nm, (E) CONDUTIVIDADE TÉRMICA, (F) RELAÇÃO TENSÃO-STRESS E (G) PROPRIEDADES MECÂNICAS DO BP NAS DIREÇÕES AM E ZZ	33
FIGURA 9. (A) ESQUEMA COM AS ETAPAS DE CRESCIMENTO DO BP E (D) AMPOLA DE SÍLICA APÓS A SÍNTESE DE BP.....	35
FIGURA 10. (A-B) IMAGENS DE MET DO BP ESFOLIADO EM FASE LÍQUIDA, (C- E) PRODUÇÃO EM LARGA ESCALA: FOTOGRAFIA DA DISPERSÃO EM NMP E HISTOGRAMAS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE UMA FRAÇÃO DESSE VOLUME, RESPECTIVAMENTE.....	37
FIGURA 11. (A) REPRESENTAÇÃO DAS ETAPAS DE OXIDAÇÃO DO BP, (B) ENERGIA RELATIVA DURANTE O PROCESSO DE INTERAÇÃO DO BP COM O ₂ E H ₂ O E (C) IMAGENS DE AFM DO BP ESFOLIADO E EXPOSTO AO AR DURANTE DIFERENTES PERÍODOS.....	39
FIGURA 12. IMAGENS DE AFM DE <i>FLAKES</i> DE BP EXPOSTOS ATÉ 120 MINUTOS A DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA.	41
FIGURA 13. REPRESENTAÇÃO ILUSTRATIVA DO ENCAPSULAMENTO DE BP POR (A) PMMA E (B) h-BN.....	42

FIGURA 14. (A) ESTRUTURAS DE ALGUNS POLÍMEROS CONDUTORES E (B) ESCALA DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE DIFERENTES MATERIAIS.	45
FIGURA 15. ESTRUTURAS DA PANI E SEUS PROCESSOS DE TRANSFORMAÇÃO.	46
FIGURA 16. REPRESENTAÇÃO DAS ETAPAS DE FORMAÇÃO DE PÔLARON E BIPÔLARON NO PROCESSO DE DOPAGEM DA PANI.	47
FIGURA 17. (A-B) IMAGENS DE MET DE FILMES DE NTC E rGO COM PANI, E IMAGENS FOTOGRÁFICAS DOS FILMES OBTIDOS, EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE MATERIAL CARBONÁCEO. (C) DISPOSITIVO SÓLIDO CONSTITUÍDO POR GR/PANI.	49
FIGURA 18. FOTOGRAFIAS (A) DAS DISPERSÕES DE BP EM ACETONITRILA E (B) DOS BALÕES DE SÍNTESE MOSTRANDO O FILME ADERIDO À PAREDE DO BALÃO ATÉ MIGRAR PARA A INTERFACE L/L.	54
FIGURA 19. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.	54
FIGURA 20. RESUMO DAS AMOSTRAS OBTIDAS, RESPECTIVAMENTE, AMOSTRAS CONTROLE DE BP, AMOSTRAS CONTROLE DE PANI E COMPÓSITOS.	56
FIGURA 21. (A) ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS CONTROLE DE BP <i>BULK</i> , BP-1 (5h DE esfoliação) e BP-2 (10h de esfoliação) ($\lambda = 532$ nm) E (B) RESPECTIVOS MODOS VIBRACIONAIS DOS ÁTOMOS DE FÓSFORO.	62
FIGURA 22. IMAGENS ÓTICAS, JUNTAMENTE COM OS MAPEAMENTOS RAMAN DA INTENSIDADE E POSIÇÃO DA BANDA <i>Ag2</i> DO BP DAS AMOSTRAS BP <i>BULK</i> , BP-1 E BP-2.	64
FIGURA 23. IMAGENS MEV do (A-D) BP <i>bulk</i> (pó) E DAS DISPERSÕES (F-I) BP-1 e (K-N) BP-2 SECAS EM SUBSTRATO DE Si/SiO ₂ . A ÚLTIMA FILA APRESENTA OS HISTOGRAMAS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DOS <i>FLAKES</i> DE (E) BP <i>BULK</i> , (J) BP-1 e (O) BP-2.	65
FIGURA 24. IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS CONTROLE PANI1-3, PANI-2 e PANI-4.	68
FIGURA 25. IMAGENS MEV DE BAIXA MAGNIFICAÇÃO E MAPAS ELEMENTARES DO FILMES BP-PANI-1, BP-PANI-2, BP-PANI-3 E BP-PANI-4.	69
FIGURA 26. IMAGENS MEV E MAPAS ELEMENTARES DO FÓSFORO E CARBONO DOS FILMES (A-F) BP-PANI-1 e (G-L) BP-PANI-2.	71

FIGURA 27. IMAGENS MEV e MAPAS ELEMENTARES DO FÓSFORO E CARBONO DOS FILMES (A-F) BP-PANI-1 e (G-M) BP-PANI-2 e (N) ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA MOSTRANDO O POSSÍVEL MODO DE CRESCIMENTO DA PANI QUANDO O BP É DISPERSO NA PRESENÇA DO MONÔMERO.	73
FIGURA 28. ESPECTROS RAMAN ($\lambda = 532 \text{ nm}$) DOS FILMES COMPÓSITOS E DAS RESPECTIVAS AMOSTRAS DE PANI PURA (A) EM TODA A REGIÃO ESPECTRAL E (B) NA REGIÃO DE BAIXA FREQUÊNCIA.	74
FIGURA 29. ESQUEMA DE FORMAÇÃO DA ESTRUTURA RETICULADA DA PANI.	75
FIGURA 30. (A-B) ESPECTROS RAMAN ($\lambda = 532 \text{ nm}$) DOS FILMES COMPÓSITOS E DAS RESPECTIVAS AMOSTRAS DE PANI PURA NAS REGIÕES DE ALTA FREQUÊNCIA.	76
FIGURA 31. (a) IMAGENS ÓTICAS DOS COMPÓSITOS, E RESPECTIVOS MAPEAMENTOS RAMAN DAS BANDAS DO BP (468 cm^{-1}) E DA PANI (1624 cm^{-1}) E (B) ESPECTROS DOS COMPÓSITOS EM REGIÕES AFASTADAS DO BP. ($\lambda = 532 \text{ nm}$)	78
FIGURA 32. CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS AMOSTRAS PANI E BP-PANI EM ATMOSFERA DE $\text{N}_{2(g)}$	80
FIGURA 33. (A) FOTOGRAFIAS DE TODOS OS FILMES OBTIDOS DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO DE VIDRO, (B) MODELOS DE BANDAS INDICANDO A ALTERAÇÃO DAS BANDAS NOS COMPÓSITOS EM COMPARAÇÃO COM A PANI PURA E (c) ESPECTROS UV-Vis DOS FILMES DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO DE QUARTZO.	82
FIGURA 34. ESPECTROS IV DOS FILMES COMPÓSITOS E DAS AMOSTRAS CONTROLE DE PANI E BP PUROS, DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO DE JANELA DE ZnSe.	83
FIGURA 35. (A-C) IMAGENS ÓTICAS, (D-F) ESPECTROS RAMAN ($\lambda = 532 \text{ nm}$) REFERENTES AOS PONTOS MARCADOS NAS IMAGENS ÓTICAS E (G-I) IMAGENS DE MEV DA DISPERSÃO DE BP-1 DEPOSITADA SOBRE SUBSTRATO DE Si/SiO ₂ COM 0, 3 E 15 DIAS DE EXPOSIÇÃO A CONDIÇÕES AMBIENTES. ...	86
FIGURA 36. (A) IMAGENS ÓTICAS E ESPECTROS RAMAN ($\lambda = 532 \text{ nm}$) DO MESMO FLAKE DO COMPÓSITO BP-PANI-1 DEPOSITADO SOBRE SUBSTRATO DE VIDRO COM 0, 10, 15, 20, 30 E 60 DIAS DE EXPOSIÇÃO E (B) ESPECTROS	

DAS REGIÕES DE ALTA FREQUÊNCIA DOS ESPECTROS APRESENTADOS EM (A).	88
FIGURA 37. IMAGENS MEV DE DOIS DIFERENTES <i>FLAKES</i> DO COMPÓSITO BP-PANI-1, MONITORADOS QUANDO EXPOSTOS A CONDIÇÕES AMBIENTES	90
FIGURA 38. (A) IMAGEM ÓTICA DE UM <i>FLAKE</i> de bp DA AMOSTRA BP-PANI-1, (B) MAPEAMENTOS RAMAN DA REGIÃO MARCADA NA IMAGEM ÓTICA, DA INTENSIDADE DA BANDA DO BP (468 cm^{-1}), COM 0 E 30 DIAS DE EXPOSIÇÃO ($\lambda = 532\text{ nm}$) e (C) ESPECTROS RAMAN DAS REGIÕES MARCADAS EM VERDE E AZUL NOS MAPAS.	91
FIGURA 39. ESPECTROS IV DO COMPÓSITO BP-PANI-1 MONITORADO DURANTE ATÉ 60 DIAS EXPOSTO A CONDIÇÕES AMBIENTES E ESPECTROS DAS AMOSTRAS CONTROLE DE PANI E BP PARA COMPARAÇÃO.	92
FIGURA 40. IMAGENS MEV DO MONITORAMENTO DE DIFERENTES <i>FLAKES</i> DE BP DO COMPÓSITO BP-PANI-2 MONITORADOS POR 30 DIAS.	94
FIGURA 41. (A) IMAGEM ÓTICA DE UM <i>FLAKE</i> de bp DA AMOSTRA BP-PANI-2, (B) MAPEAMENTOS RAMAN DA REGIÃO MARCADA NA IMAGEM ÓTICA, DA INTENSIDADE DA BANDA DO BP (468 cm^{-1}), COM 0 E 30 DIAS DE EXPOSIÇÃO ($\lambda = 532\text{ nm}$) e (C) ESPECTROS RAMAN DAS REGIÕES MARCADAS EM VERDE E AZUL NOS MAPAS.	95
FIGURA 42. (A-C) IMAGENS ÓTICAS, (D-F) ESPECTROS RAMAN ($\lambda = 532\text{ nm}$) REFERENTES AOS PONTOS MARCADOS NAS IMAGENS ÓTICAS E (G-I) IMAGENS DE MEV DA DISPERSÃO DE BP-2 DEPOSITADA SOBRE SUBSTRATO DE Si/SiO ₂ COM 0, 3 E 15 DIAS DE EXPOSIÇÃO A CONDIÇÕES AMBIENTES.	97
FIGURA 43. IMAGENS MEV DE DIFERENTES <i>FLAKES</i> DE BP DO COMPÓSITO BP-PANI-3 MONITORADOS POR 10 DIAS.	98
FIGURA 44. (A) IMAGEM ÓTICA DE UM <i>FLAKE</i> de BP DA AMOSTRA BP-PANI-3, (B) MAPEAMENTOS RAMAN DA região MARCADA NA IMAGEM ÓTICA, DA INTENSIDADE DA BANDA DO BP (468 cm^{-1}), COM 0 E 10 DIAS DE EXPOSIÇÃO ($\lambda = 532\text{ nm}$) e (C) ESPECTROS RAMAN DAS REGIÕES MARCADAS EM VERDE E AZUL NOS MAPAS.	99
FIGURA 45 IMAGENS MEV DE DIFERENTES <i>FLAKES</i> DE BP DO COMPÓSITO BP-PANI-4 MONITORADOS POR 90 DIAS.	100

FIGURA 46. (A) IMAGEM ÓTICA DE UM <i>FLAKE</i> DE BP DA AMOSTRA BP-PANI-4, (B) MAPEAMENTOS RAMAN DA REGIÃO MARCADA NA IMAGEM ÓTICA, DA INTENSIDADE DA BANDA DO BP (468 cm^{-1}), COM 0 E 70 DIAS DE EXPOSIÇÃO ($\lambda = 532\text{ nm}$) e (C) ESPECTROS RAMAN DAS REGIÕES MARCADAS EM VERDE E AZUL NOS MAPAS.....	102
FIGURA 47. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DA PANI-1-3 EM (A) DIFERENTES pHs E (B) CONCENTRAÇÕES DO ELETRÓLITO NaCl E (C) VOLTAMOGRAMAS DE TODOS OS MATERIAIS NAS MELHORES CONDIÇÕES - ELETRÓLITO NaCl $0,5\text{ mol L}^{-1}$, pH 3.....	105
FIGURA 48. 200 CICLOS VOLTAMÉTRICOS E DADOS DE % DA RELAÇÃO ENTRE CARGA FINAL (200° CICLO) E INICIAL (1° CICLO) DOS VOLTAMOGRAMAS OBTIDOS NO ESTUDO DA ESTABILIDADE, RESPECTIVAMENTE, DAS MEDIDAS REALIZADAS (A) NA PRESENÇA E (B) AUSÊNCIA DE FLUXO DE $\text{N}_{2(g)}$, ELETRÓLITO NaCl $0,5\text{ mol L}^{-1}$, pH 3.....	107
FIGURA 49. MEDIDAS (A) COM E (B) SEM FLUXO DE $\text{N}_{2(g)}$: (i-ii) ESPECTROS RAMAN ANTES E APÓS 200 CICLOS VOLTAMÉTRICOS e (iii-iv) IMAGENS MEV APÓS OS 200 CICLOS, DAS AMOSTRAS DE BP-1 e BP-PANI-1.	109
FIGURA 50. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DAS AMOSTRAS INDICADAS, EM ATMOSFERA AMBIENTE. ELETRÓLITO NaCl $0,5\text{ mol L}^{-1}$, pH 3. VEL. VARREDURA = 10 mV s^{-1} ; vs Ag/AgCl.	111
FIGURA 51. 200 CICLOS VOLTAMÉTRICOS JUNTAMENTE COM OS GRÁFICOS DA RELAÇÃO ENTRE CARGA FINAL E INICIAL DOS VOLTAMOGRAMAS DO ESTUDO DE ESTABILIDADE DOS FILMES INDICADOS. ELETRÓLITO NaCl $0,5\text{ mol L}^{-1}$, pH 3. VEL. VARREDURA = 10 mV s^{-1} ;	112
FIGURA 52. IMAGENS DE MEV DOS FILMES BP-PANI-2, BP-PANI-3 E BP-PANI-4 APÓS 200 CICLOS VOLTAMÉTRICOS.	113
FIGURA 53. (A) CURVAS DE DESCARGA DO BP-1, EM FUNÇÃO DO TEMPO, E DA PANI-1-3 E BP-PANI-1 EM FUNÇÃO DA CAPACIDADE ESPECÍFICA E (B) REPETIBILIDADE DAS MEDIDAS DE CAPACIDADE AO LONGO DOS CICLOS EM DIFERENTES DENSIDADES DE CORRENTE. ELETRÓLITO nacl $0,5\text{ mol L}^{-1}$, pH 3; vs Ag/AgCl.....	115
FIGURA 54. CURVAS DE DESCARGA DA PANI PURA E SEUS RESPECTIVOS COMPÓSITOS REFERENTES À SÍNTESE (A) 1 E 3, (B) 2 E (C) 4, EM FUNÇÃO DA	

CAPACIDADE (mA h g^{-1}) UTILIZANDO AS DIFERENTES DENSIDADES DE CORRENTE DESCRITAS.....	116
FIGURA 55. DADOS DE REPETIBILIDADE DAS MEDIDAS DE CAPACIDADE AO LONGO DOS CICLOS EM DIFERENTES DENSIDADES DE CORRENTE DA PANI PURA E SEUS RESPECTIVOS COMPÓSITOS REFERENTES À SÍNTESE (A) 1 E 3, (B) 2 E (C) 4.	118
FIGURA 56. DADOS DE ESTABILIDADE (EIXO À ESQUERDA) E EFICIÊNCIA COULÔMBICA (EIXO À DIREITA) DOS COMPÓSITOS BP-PANI-1, BP-PANI-2, BP-PANI-3 E BP-PANI-4 AO LONGO DE 50 CICLOS.....	120
FIGURA 57. IMAGENS DE MEV DOS COMPÓSITOS BP-PANI-1, BP-PANI-2, BP-PANI-3 E BP-PANI-4 APÓS OS 50 CICLOS DE CD.	121
FIGURA 58. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO (A) BP-PANI-1 E (B) PANI-1-3, ANTES E APÓS OS 200 CICLOS VOLTAMÉTRICOS, JUNTAMENTE COM (C) IMAGEM MEV DO BP-PANI-1 E ESPECTRO EDS CORRESPONDENTE, APÓS OS 200 CICLOS. PICOS MARCADOS COM * EM (A) E (B) SE REFEREM AO SUBSTRATO (FTO).....	123
FIGURA 59. CURVAS DE NYQUIST DAS AMOSTRAS BP-PANI-1, PANI-1-3 E BP-1 OBTIDAS A 0,4V (OCP), EM (A-B) NaCl 0,5 mol L ⁻¹ pH 3 E (C-D) HCl 1 mol L ⁻¹ ...	124
FIGURA 60. RESUMO DAS CONCLUSÕES DOS RESULTADOS APRESENTADOS PARA OS COMPÓSITOS BP-PANI.....	126

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. MASSA DOS FILMES UTILIZADOS NAS CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS	59
TABELA 2. VALORES DE DENSIDADE DE CORRENTE UTILIZADAS NAS MEDIDAS DE CD.....	59
TABELA 3. INFORMAÇÕES MAIS RELEVANTES OBTIDAS DAS ANÁLISES DE TGA.....	81
TABELA 4. DADOS DE ESTABILIZAÇÃO DO BP POR DIFERENTES METODOLOGIAS. ^[80, 95, 99, 102, 107, 109]	103
TABELA 5. DADOS DA LITERATURA REFERENTES A ELETRODOS PARA BATERIAS AQUOSAS DE Na ⁺ . ^[17, 235-238]	119

LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1.	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS DISPERSÕES OBTIDAS.....	61
ESQUEMA 2.	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS COMPÓSITOS E AMOSTRAS CONTROLE DE PANI.....	67

LISTA DE SIGLAS

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> (Microscopia de Força Atômica)
AM	<i>Armchair</i>
BC	Banda de condução
BP	<i>Black Phosphorus</i> (fósforo negro)
BP-PANI	Compósito de fósforo negro e polianilina
BSA	<i>Benzenesulfonic acid</i> (Ácido benzenossulfônico)
BV	Banda de valência
CD	Carga e descarga
DMSO	Dimetil sulfóxido
DRX	Difratometria de raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FTO	Vidro condutor de flúor dopado com óxido de estanho
FWHM	<i>Full width at half maximum</i> (largura a meia altura)
GQM	Grupo de Química de Materiais
GR	Grafeno quimicamente sintetizado
h-BN	<i>Hexagonal boron nitride</i> (Nitreto de boro hexagonal)
HEMM	<i>High energy ball milling</i>
HPTP	<i>High pressure and high temperature</i>
IEA	<i>International Energy Agency</i> (Agência Internacional de Energia)
IV	Infravermelho
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MGPT	<i>Mineralizer-assisted Gas-Phase Transformation</i>
NMP	N-metil pirrolidona
NTC	Nanotubo de carbono
OMM	Organização Meteorológica Mundial
ONU	Organização das Nações Unidas
PANI	Polianilina
PET	Polietileno tereftalato
PMMA	Polimetil-metacrilato

PSA	Persulfato de amônio
rGO	Óxido de grafeno reduzido
Rpm	Rotações por minuto
TMD	<i>Transition Metal Dichalcogenides</i> (dicalcogenetos de metais de transição)
UV	Ultravioleta
VC	Voltametria Cíclica
ZZ	<i>Zigzag</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
1.1 A QUESTÃO AMBIENTAL.....	22
1.2 BATERIAS: O FUTURO DA ENERGIA RENOVÁVEL?.....	24
1.3 MATERIAIS LAMELARES	28
1.4 O FÓSFORO E SEUS ALÓTROPOS	30
1.5 FÓSFORO NEGRO	32
1.5.1 Preparação do fósforo negro e seus derivados	34
1.5.2. Degradação do fósforo negro: das estratégias de proteção às aplicações	38
1.6 POLÍMEROS CONDUTORES.....	44
1.6.1 Polianilina	45
1.7 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO	50
1.8 OBJETIVOS.....	51
1.8.1 Objetivo geral	51
1.8.2 Objetivos específicos.....	51
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	52
2.1 REAGENTES	52
2.2 LAVAGEM DE SUBSTRATOS E VIDRARIAS	52
2.3 DISPERSÃO DO BP	52
2.4 SÍNTESE DOS COMPÓSITOS BP-PANI.....	53
2.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	55
2.6 ESTUDO DA ESTABILIDADE DOS MATERIAIS	57
2.7 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E ESTUDO DA APLICAÇÃO PARA ELETRODOS DE BATERIAS.....	58
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO BP DISPERSO EM ACETONITRILA	61
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS	66

3.3 ESTUDO DA ESTABILIDADE DOS MATERIAIS.....	84
3.3.1 Estabilidade dos compósitos BP-PANI-1 e BP-PANI-2.....	85
3.3.2 Estabilidade dos compósitos BP-PANI-3 e BP-PANI-4.....	96
3.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS MATERIAIS.....	104
3.5 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS COMPÓSITOS COMO MATERIAIS CATÓDICOS DE BATERIAS AQUOSAS.....	113
4 CONCLUSÕES	126
REFERÊNCIAS.....	129
APÊNDICE.....	147

1 INTRODUÇÃO

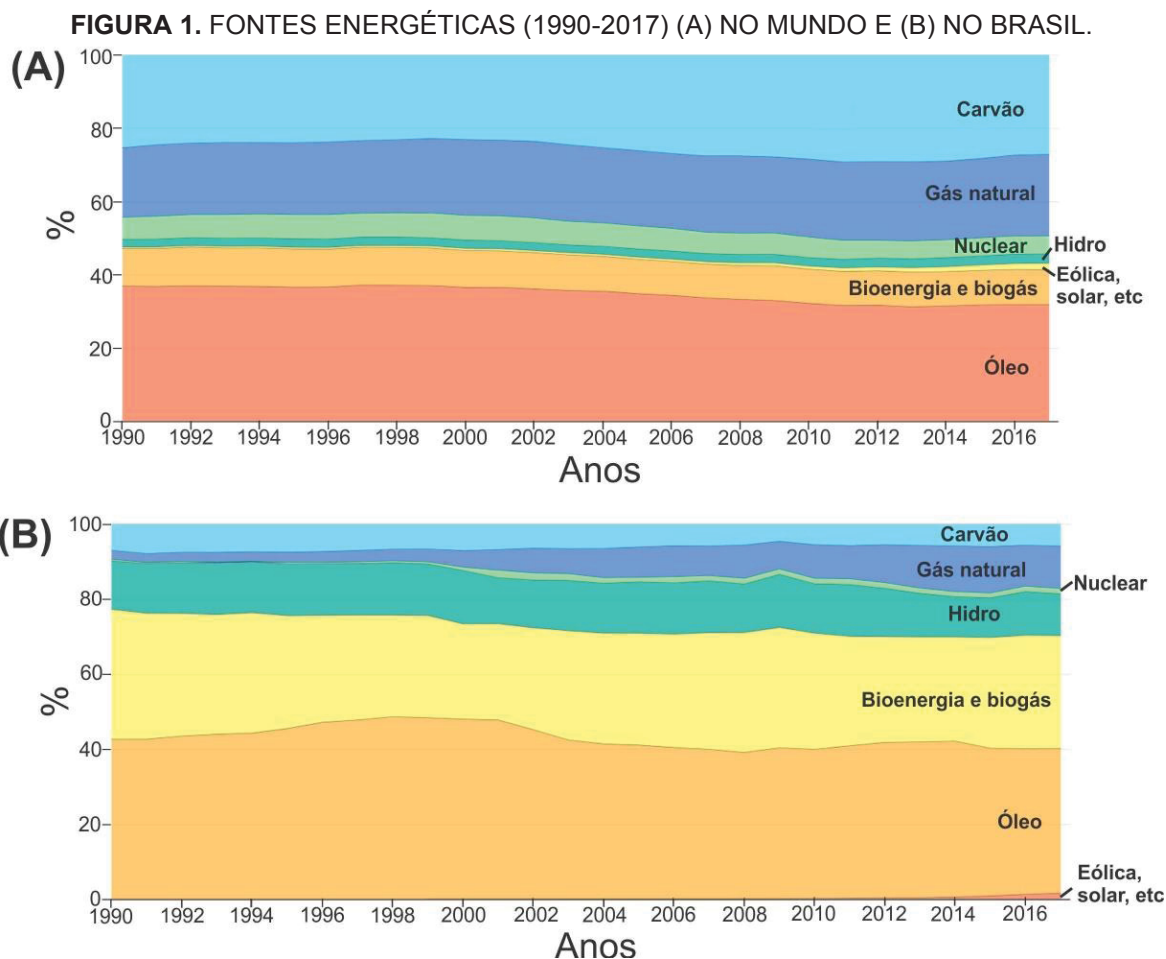
1.1 A QUESTÃO AMBIENTAL

Apesar de todos os esforços relatados diariamente pelos meios de comunicação do mundo todo, advindos da comunidade científica e de crescentes movimentos ativistas, as ações de responsabilidade ambiental e resultados reais ainda são insuficientes. Segundo a ativista sueca Greta Thunberg de apenas 17 anos de idade: “*não podemos continuar vivendo como se não houvesse amanhã, porque existe um amanhã*”. Greta foi considerada a “pessoa do ano” pela revista *Time* e uma das 10 personalidades mais influentes pela revista *Nature*, em 2019, e tem lutado para que o mundo escute o que os cientistas têm alertado.

Estudos recentes indicam que tanto as presentes, quanto as futuras gerações, enfrentarão impactos severos em decorrência das mudanças climáticas. Os níveis de gases do efeito estufa têm atingido novos recordes a cada ano, chegando a 405,5 partes por milhão em 2018 e 407,8 partes por milhão em 2019, segundo a Organização Meteorológica Mundial (OMM).^[1] O relatório “Unidos na Ciência”,^[2] lançado pela Organização das Nações Unidas (ONU) na Cúpula de Ação Climática, ocorrida em Nova York em setembro de 2019, mostrou dados críticos. Segundo o relatório, um dos principais fatores a contribuir para tais números alarmantes é o domínio do sistema energético pelos combustíveis fósseis, grandes responsáveis pelas emissões dos gases do efeito estufa, que ainda representam mais de 80% da matriz energética global.

A **FIGURA 1** apresenta a relação de fontes energéticas, (A) no mundo e (B) no Brasil, revelada recentemente pela Agência Internacional de Energia (IEA, do inglês *International Energy Agency*)^[3]. A partir da **FIGURA 1A** observa-se que a matriz energética mundial é composta basicamente por fontes não-renováveis, como carvão, petróleo e gás natural, restando apenas cerca de 14% referentes às energias renováveis, como solar, eólica, geotérmica, etc. A matriz energética brasileira (**FIGURA 1B**), entretanto, diverge consideravelmente da condição mundial. A partir do gráfico apresentado verificamos que o consumo energético baseado em fontes não-renováveis é maior que o de renováveis, cerca de 56,5% contra 43,5%. Entretanto, usamos mais fontes renováveis que o resto do mundo, 43,5% contra apenas 14%, em

sua maioria baseada na energia hídrica, mas incluindo também a solar, eólica e o carvão vegetal.



FONTE: Adaptado de IEA 2019.^[3]

O crescimento do emprego de fontes renováveis de energia está intimamente relacionado à capacidade de armazenamento da energia produzida. Isso porque a grande maioria dessas matrizes são intermitentes, ou seja, dependem do clima e/ou tempo.^[4] Dados recentes mostraram que conseguimos armazenar apenas cerca de 1% da energia consumida no mundo.^[3] Dessa forma, se não formos capazes de capturar, gerenciar e armazenar energia em larga escala e com baixo custo, nossa única alternativa será reduzir o consumo de energia, o que seria difícil alcançar em virtude da alta dependência energética do modelo de sociedade em que vivemos.^[4]

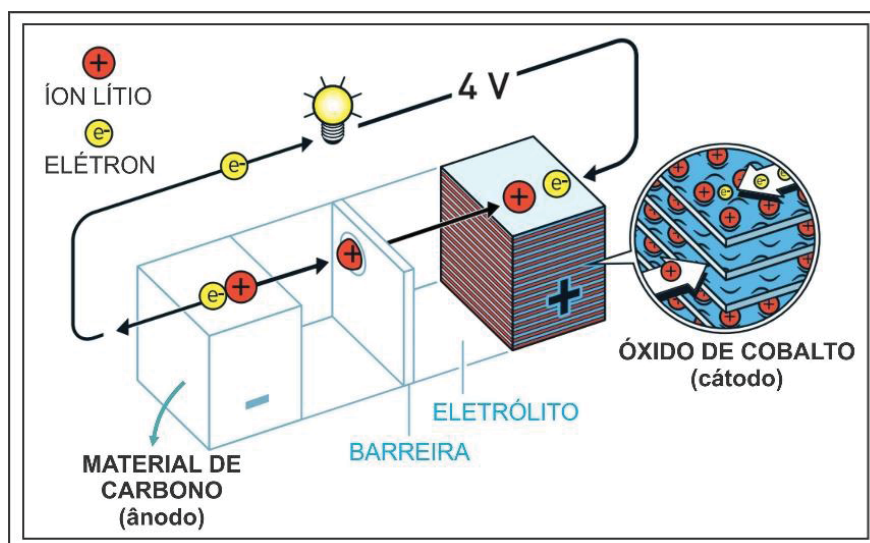
Essa necessidade crescente tem levado a comunidade acadêmica à busca incansável por baterias cada vez mais eficientes e baratas. Essa corrida se refletiu no Prêmio Nobel de Química de 2019, que laureou os cientistas John B. Goodenough,^[5]

^{6]} M. Stanley Whittingham^[7] and Akira Yoshino^[8] pelo desenvolvimento das baterias íon-lítio.^[9] Já somos profundamente dependentes desses dispositivos, que estão presentes em nosso dia-a-dia desde os anos 90, quando a pioneira Sony comercializou esse tipo de bateria pela primeira vez.^[10]

1.2 BATERIAS: O FUTURO DA ENERGIA RENOVÁVEL?

Seriam as baterias a grande promessa para uma sociedade livre dos combustíveis fósseis? Muitos acreditam que sim. As baterias apresentam-se hoje como alternativas promissoras para o armazenamento de energia em larga escala, sendo as de íon-lítio uma das mais visadas. Essas baterias trabalham em voltagens da ordem de 4V, com elevadas densidades de energia (entre 100-200 Wh kg⁻¹) e podem atingir até 1000 ciclos com eficiência de cerca de 99%.^[11, 12] De maneira geral, esses dispositivos possuem três constituintes básicos: um cátodo, um ânodo e um eletrólito, como ilustrado na **FIGURA 2**. O cátodo, geralmente composto de um óxido de lítio (LiCoO₂), atua como polo positivo e, ao descarregar, ganha íons lítio. O ânodo é comumente composto por um material de carbono, que oxida e perde esses íons, atuando assim como o polo negativo. Ao fazer o carregamento de uma bateria íon-lítio, o processo inverso ocorre. O eletrólito é constituído de sais de lítio (e.g. LiPF₆) em uma mistura de solventes orgânicos (e.g. carbonato de etileno dimetil carbonato), e é por onde os íons se movem durante os ciclos de carga e descarga.

FIGURA 2. IMAGEM ILUSTRATIVA DOS CONSTITUINTES DAS BATERIAS.



FONTE: Adaptado de nobelprize.org.^[9]

Apesar do desempenho satisfatório, diversas desvantagens atingem o emprego dessas baterias, principalmente com relação à toxicidade inerente dos eletrólitos orgânicos inflamáveis. Nesse sentido, baterias baseadas em sistemas aquosos surgem como alternativas interessantes, uma vez que oferecem segurança e baixo custo, sendo mais fáceis e baratas de serem produzidas. Além disso, elas são menos sensíveis ao ar e a elevada condutividade do eletrólito pode garantir processos de carga e descarga mais rápidos se comparados aos eletrólitos orgânicos.^[13]

O protótipo da primeira bateria aquosa foi proposto em 1994 por Dahn e colaboradores.^[14] A bateria baseada na intercalação de lítio utilizava cátodo de LiMn_2O_4 e ânodo Li_xVO_2 em solução básica de LiNO_3 . O dispositivo operou em aproximadamente 1,5 V e apresentou capacidade de 10 mA h. Embora importantes progressos tenham sido conquistados desde então, alguns desafios vêm retardando a aplicação prática dessas baterias. A **FIGURA 3** ilustra comparativamente as janelas de trabalho de baterias que operam em meio orgânico e meio aquoso.



FONTE: Adaptado de Grey e colaboradores.^[15]

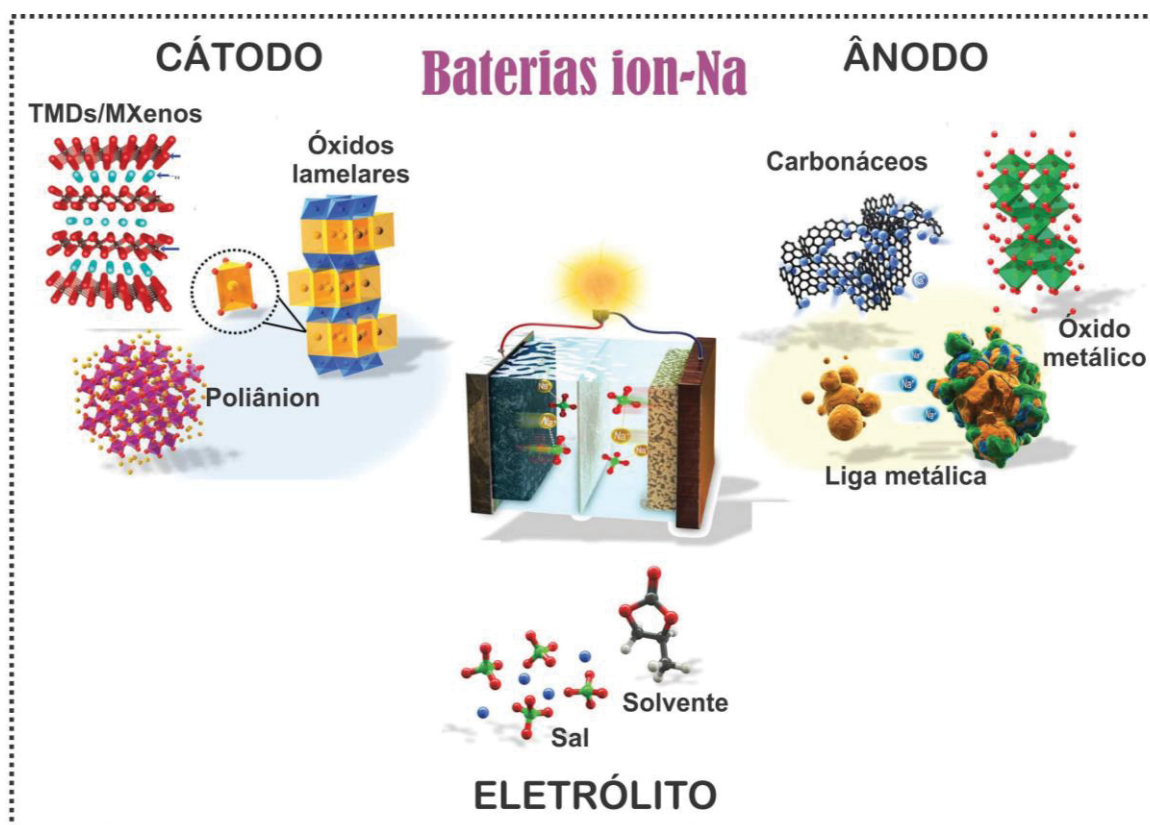
A partir da **FIGURA 3** é possível verificar que as baterias em meio orgânico possuem a vantagem de operar em maiores janelas de trabalho, chegando até a 4V. As aquosas, entretanto, em decorrência da eletrólise da água, atingem apenas cerca de 1,5V, o que acaba reduzindo a densidade de energia desses dispositivos. Mesmo assim, a segurança e benignidade ambiental dos sistemas aquosos os torna extremamente interessantes.

As baterias aquosas de lítio, mais especificamente, apresentam ainda outra limitação grave: crescente custo, em virtude da abundância limitada de matéria-prima.^[13] Nesse sentido, baterias aquosas baseadas na química de intercalação de outros íons, podendo ir dos cátions monovalentes, como Na^+ e K^+ , até os polivalentes, como Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} e Al^{3+} ,^[13] têm sido amplamente exploradas. Os íons sódio têm recebido atenção especial e são hoje reconhecidos como a próxima geração da tecnologia de armazenamento de energia, ou até mesmo, o “novo lítio”. O sódio é o quarto elemento mais abundante na Terra,^[16] tornando seu custo muito convidativo, especialmente para armazenamentos em larga escala.

Recentemente, nosso grupo de pesquisa (Grupo de Química de Materiais, GQM-UFPR) reportou o desenvolvimento de eletrodos e dispositivos entre análogos do azul da Prússia (AP) e nanotubos de carbono (NTC) operando em eletrólito aquoso de NaCl.^[17, 18] Os resultados mostraram valores de capacidade específica muito promissores (150 mA h g^{-1} à $0,67 \text{ A g}^{-1}$) e com elevada estabilidade. De fato, diversos trabalhos têm relatado importantes avanços no desenvolvimento dessas baterias.^[13] Para atingir performances comparáveis às baterias orgânicas, entretanto, alguns desafios ainda precisam ser superados. Para isso, diversos fatores precisam ser considerados, tais como os materiais constituintes do dispositivo (cátodo e ânodo) e a permeabilidade e mobilidade dos íons pelo eletrólito,^[19] itens representados na **FIGURA 4**.

Como pode ser observado na **FIGURA 4**, as mais diferentes classes de materiais têm sido empregadas em eletrodos para baterias de íon sódio. Para cátodos, encontramos materiais lamelares, tais como dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) e análogos elementares de grafeno, denominados “Xenos” (e.g. fosforeno, germaneno, etc), bem como óxidos metálicos de transição e compostos oxianiónicos. Para ânodos, materiais carbonáceos, óxidos e ligas metálicas são comumente explorados.

FIGURA 4. ILUSTRAÇÃO REPRESENTANDO O SISTEMA DE BATERIAS ION SÓDIO.



FONTE: Adaptado de Hwang e colaboradores.^[20]

Para que esses dispositivos desempenhem as melhores performances, espera-se que os materiais escolhidos possuam boa capacidade de acomodação dos íons de intercalação, de forma a garantir um elevado acúmulo de carga. Grande parte dos materiais utilizados em eletrodos de baterias orgânicas íon-Li, entretanto, não podem ser empregados em sistemas aquosos. Isso ocorre porque os raios hidratados dos íons (e.g. $\text{Na}^+ = 3,58 \text{ \AA}$) são muito maiores se comparados aos tamanhos que apresentam em meio orgânico (e.g. $\text{Na} = 1,06 \text{ \AA}$).^[21] Dessa forma, o grafite por exemplo, amplamente utilizado como ânodo por acomodar íons Li e possuir elevada capacidade teórica (372 mA h g^{-1}),^[22] não pode ser empregado nesse caso pois sua distância interplanar é de apenas $3,34 \text{ \AA}$ ^[23] e não seria capaz de acomodar eficientemente os íons de interesse para o desenvolvimento das baterias aquosas.^[21] Possuir baixa expansão e contração durante os ciclos de entrada e saída dos íons também é importante, e pode garantir a estabilidade da capacidade ao longo do processo. Além disso, alta condutividade térmica e elétrica e baixo custo são também características relevantes.^[12]

Materiais lamelares, como citado acima, têm atraído cada vez mais atenção por possuírem características únicas, não observadas em materiais não-lamelares. Isso porque, no espaço entre as folhas do material pode ocorrer a fácil intercalação de íons, resultando em rápida difusão e transferência de carga. Além disso, eles possuem elevada área superficial, com grande quantidade de sítios ativos.^[24]

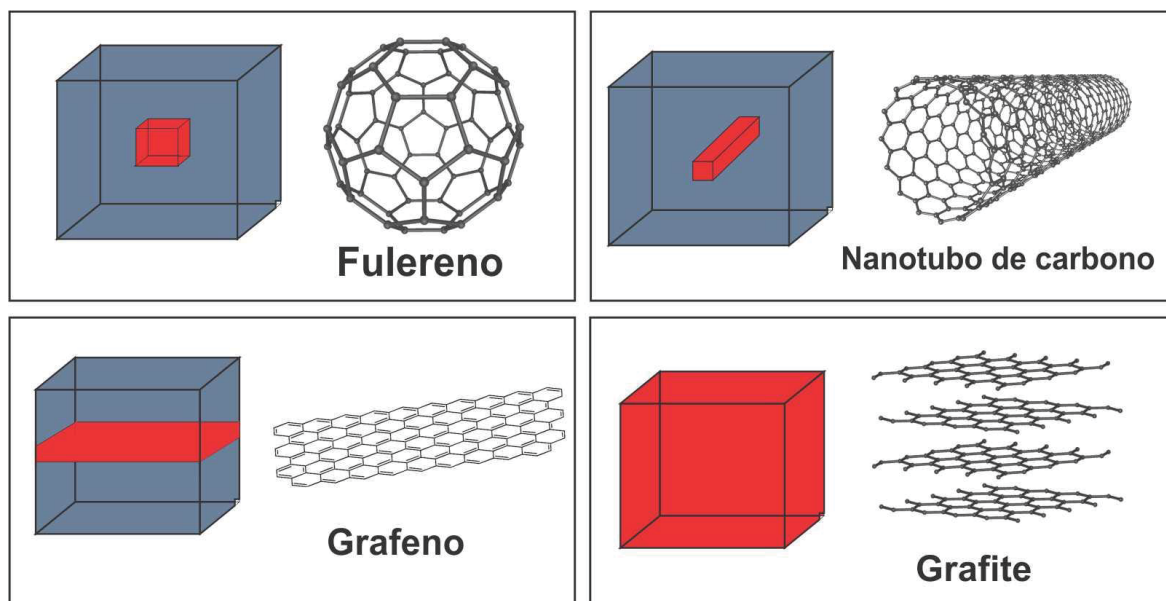
1.3 MATERIAIS LAMELARES

Materiais lamelares têm sido estudados há mais de 150 anos e, ^[25] já em 1966, Frindt e colaboradores^[26] provaram que tais estruturas poderiam ser mecânica- ou quimicamente esfoliadas e estabilizadas. A importância disso está justamente na possibilidade de obtenção de materiais com espessuras controladas, de multi até monocamadas, conferindo a eles propriedades únicas. Quando encontrados em mono, ou poucas camadas, esses materiais são conhecidos como bidimensionais (2D) nanoestruturados, e apresentam propriedades superlativas, que ocorrem em decorrência de fenômenos físicos resultantes do transporte térmico e de carga estarem confinados a um único plano.^[27] O grande estopim de interesse nessa classe de materiais ocorreu em 2004, quando Geim e Novoselov relataram a obtenção de grafeno isolado através de sucessivas etapas de *peeling* de um pedaço de grafite.^[28]

Na escala nanométrica, mudanças qualitativas em propriedades físico-químicas do material estão diretamente relacionadas ao número de átomos e moléculas constituintes do mesmo.^[29] Uma das principais características que diferencia as categorias de nanoestruturas é a dimensionalidade: um mesmo composto pode exibir propriedades diferentes quando em diferentes dimensões.^[30] A primeira classificação aos materiais nanoestruturados foi dada por Gleiter em 1995^[31], sendo as estruturas 0D, 1D, 2D e 3D levadas em consideração apenas mais tarde, em 2007, quando foram incluídas em uma nova classificação reportada por Pokropivny e Skorokhod.^[32] Desta forma, tem-se até hoje que: (i) se apenas uma dimensão é limitada em tamanho, ou seja, possui duas dimensões além do tamanho nanométrico, trata-se de um material em camadas ou 2D; (ii) se duas dimensões são restritas, tem-se um material como fio ou 1D e, (iii) se todas as dimensões estão no intervalo de poucos nanômetros, fala-se de 0D.^[29] Isso pode ser aplicado especialmente ao caso de materiais de carbono sp^2 , onde encontramos fulerenos

(0D), NTC (1D), grafeno (2D) e grafite (3D), representados respectivamente na **FIGURA 5**.

FIGURA 5. ILUSTRAÇÃO REPRESENTATIVA DAS DIMENSIONALIDADES E ESTRUTURAS DOS ALÓTROPOS DE CARBONO.



FONTE: O autor (2020).

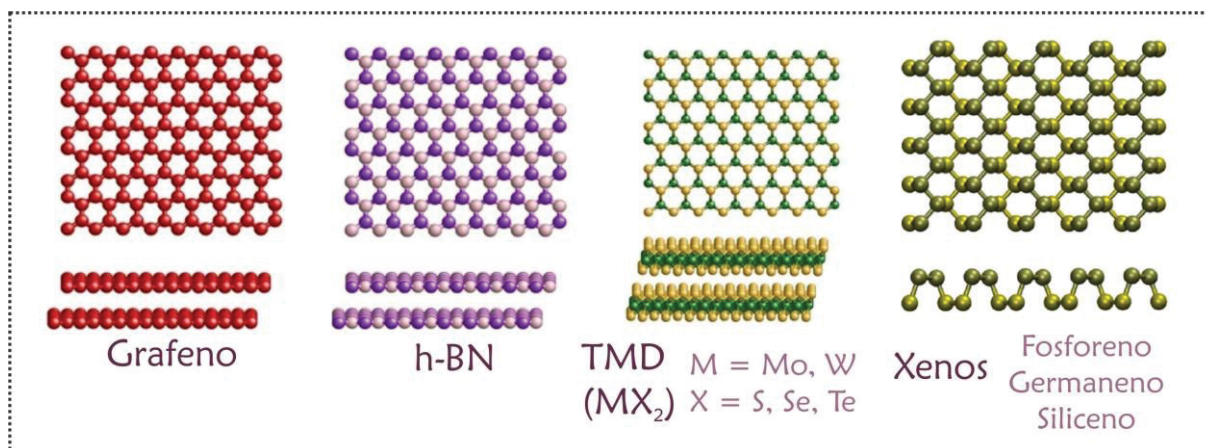
De fato, existem diversos sólidos cristalinos, com propriedades eletrônicas, mecânicas e de transporte únicas, que trazem inúmeras possibilidades de obtenção de materiais 2D. Acredita-se que toda a experiência adquirida com os anos de estudo do grafeno possa ser aplicada a métodos de síntese, transferência, detecção, caracterização e manipulação dessas estruturas.^[27]

Apesar dessas novas metodologias incitarem cada vez mais trabalhos e, de fato, refletirem em um crescimento nas publicações relacionadas a esses materiais, a quantidade ainda é muito limitada quando comparada às publicações com grafeno.^[33] Dessa forma, o portfólio em expansão dessa classe de materiais envolve, além do grafeno, o nitreto de boro hexagonal (h-BN), os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), como o sulfeto de molibdênio (MoS₂), e os análogos elementares de grafeno, como o fosforeno, obtido a partir do fósforo negro, ilustrados na **FIGURA 6**.

Entre os materiais mencionados, o fósforo negro, e seu análogo bidimensional fosforeno, têm se destacado e atraído crescente interesse devido a uma combinação de características atrativas, que os tornam materiais promissores para diversas aplicações e, por isso, tornaram-se o foco desta tese. Para compreender todas as

originalidades relacionadas ao fósforo negro, e para onde elas podem levar o desenvolvimento tecnológico, torna-se imprescindível entender de onde ele vem.

FIGURA 6. REPRESENTAÇÃO ILUSTRATIVA DOS DIFERENTES SÓLIDOS CRISTALINOS BIDIMENSIONAIS.



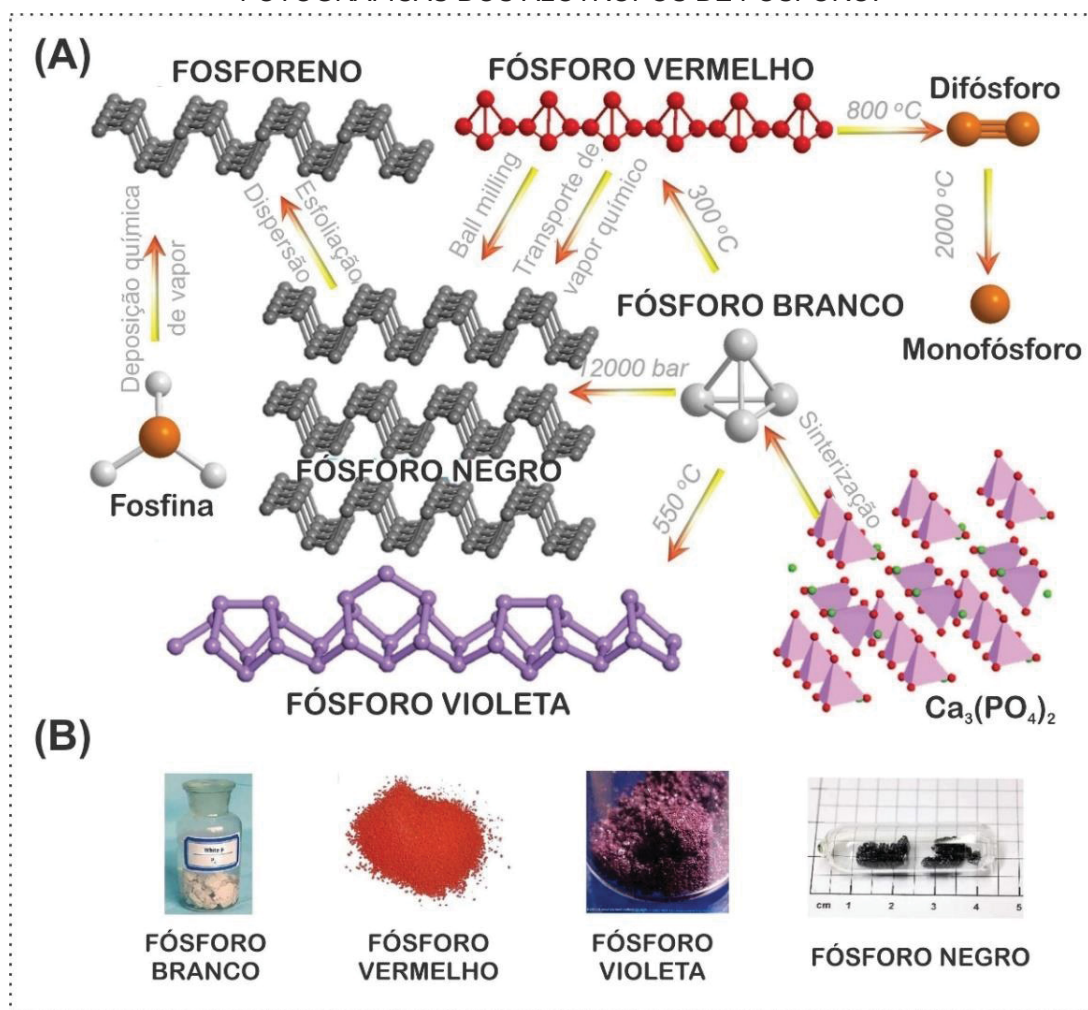
FONTE: Adaptado de Akinwande^[34] Boukhvalov^[35] e colaboradores.

1.4 O FÓSFORO E SEUS ALÓTROPOS

O fósforo constitui cerca de 0,1% da crosta terrestre e,^[36] como perde elétrons facilmente resultando em espécies altamente reativas, a disponibilidade desse elemento livre na Terra ainda não foi relatada. Dessa forma, tipicamente o fósforo existe em estado oxidado dentro de rochas fosfáticas, por exemplo como $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.^[37] Em geral, os recursos rochosos de fósforo estão distribuídos principalmente na África, América do Norte, América do Sul, Ásia e Oriente Leste.^[38] Em decorrência dessa disposição ampla, esses materiais têm recebido cada vez mais atenção das pesquisas acadêmicas e tecnológicas.

O fósforo elementar possui quatro alótropos, conhecidos como fósforo vermelho, branco, violeta e negro, de acordo com as cores que se apresentam. A **FIGURA 7** ilustra as estruturas dos alótropos, bem como compostos importantes envolvidos nas reações de transformação entre eles e imagens fotográficas dos sólidos coloridos.

FIGURA 7. (A) ESTRUTURAS E REAÇÕES DE TRANSFORMAÇÃO E (B) IMAGENS FOTOGRÁFICAS DOS ALÓTROPIS DE FÓSFORO.



FONTE: Adaptado de Pang e colaboradores.^[37]

O fósforo branco e vermelho são os alótropos mais comuns, enquanto os alótropos violeta e negro são os mais raros. A partir da **FIGURA 7** é possível verificar que todos os alótropos estão interligados entre si através de alguma reação de transformação. O fósforo branco é constituído por moléculas tetraédricas P_4 , facilmente obtido a partir da sinterização dos minerais $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ na presença de coque e sílica. O fósforo branco é conhecido pela elevada reatividade e volatilidade, inflamando ao ar à apenas 34°C . A partir desse alótropo, o fósforo vermelho amorfo pode ser obtido. Aquecendo-se (300°C) o material em atmosfera inerte, ocorre a dissociação da ligação P-P do fósforo branco e a formação de uma nova ligação com outro tetraedro P_4 . Aquecimentos adicionais nesse processo podem resultar no fósforo vermelho cristalino. O fósforo vermelho, por sua vez, pode ser o ponto de partida para

a obtenção do fósforo violeta. Isso acontece a partir do *annealing* à longo prazo (1 a 2 semanas) do fósforo vermelho à 500°C.

O fósforo negro é considerado o alótropo menos instável, e pode ser produzido a partir do fósforo branco, sob condições extremas de temperatura e pressão (1,2 GPa à 200°C).^[37] Essa metodologia foi desenvolvida pelo físico Percy W. Bridgman,^[39] em 1914, sendo o primeiro a sintetizar o material. Em 1946, Bridgman foi laureado com o Prêmio Nobel pela “invenção de equipamentos de alta pressão e pelas descobertas no campo da física de altas pressões,” mostrando que não havia muito interesse no material em si.^[40] Apenas mais recentemente esse material foi reconhecido como promissor em aplicações tecnológicas, ressurgindo com as perspectivas dos materiais 2D.

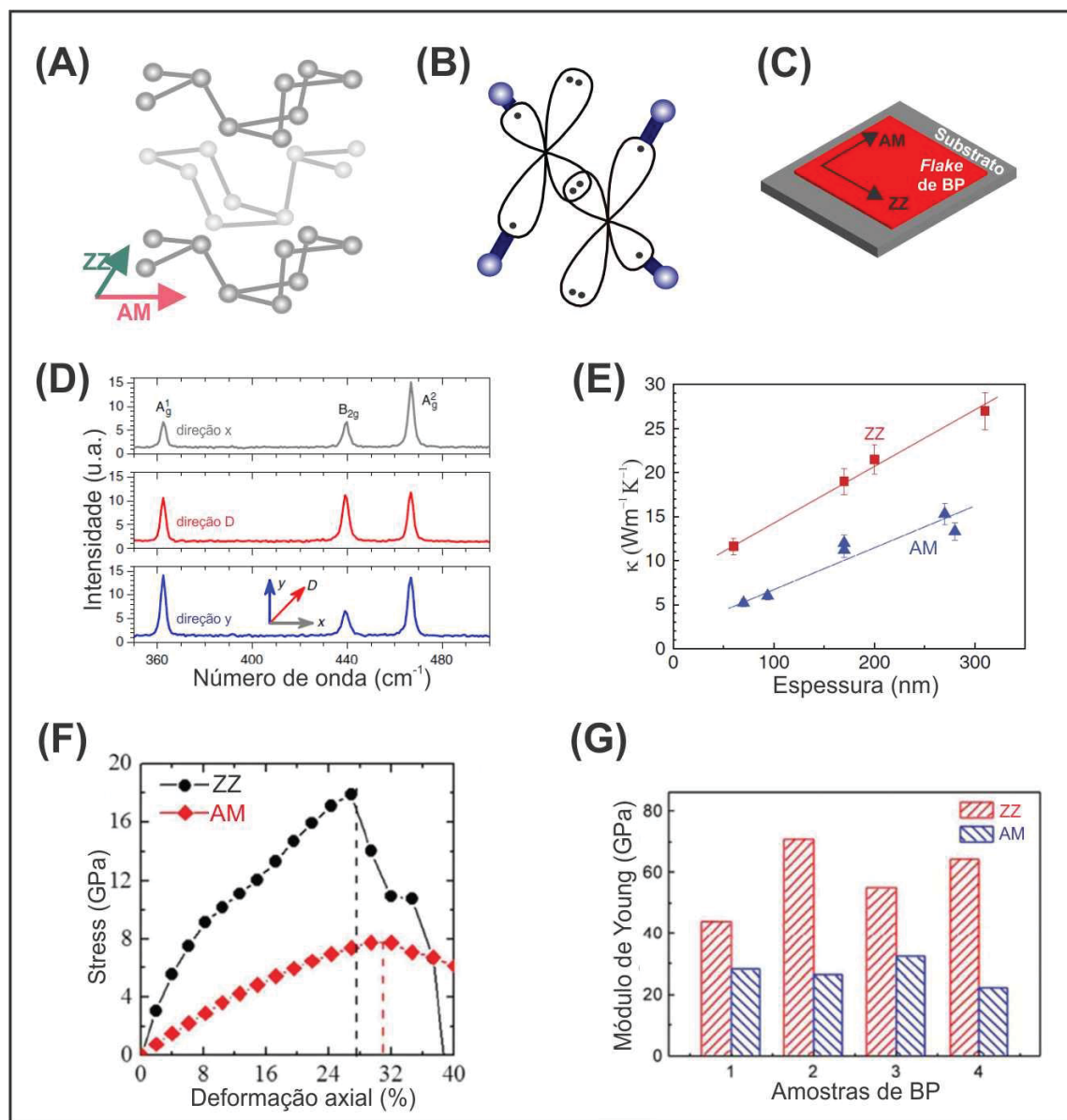
1.5 FÓSFORO NEGRO

O fósforo negro é comumente chamado na literatura de **BP**, do inglês *black phosphorus*, e será chamado assim adiante. Os cristais de **BP** são compostos por camadas de fosforeno, análogo ao grafeno constituindo o grafite. Na estrutura do material, representada na **FIGURA 8A**, cada átomo de fósforo está ligado covalentemente a outros três átomos vizinhos através de orbitais hibridizados sp^3 , sendo dois átomos no mesmo plano e outro, interplanar, restando um par de elétrons isolado (**FIGURA 8B**). Diferentemente da estrutura planar do grafite decorrente da hibridização sp^2 do carbono, o **BP** possui um arranjo ortorrômbico que origina uma estrutura ‘enrugada’.^[41] Como resultado dessa morfologia, o **BP** apresenta a característica peculiar da anisotropia: ao considerar-se as diferentes direções no plano da camada de fosforeno, *armchair* (AM) e *zigzag* (ZZ) – **FIGURA 8C**, diferentes propriedades podem ser observadas,^[42, 43] como na mobilidade eletrônica,^[44-46] condutividade térmica,^[47, 48] resposta ótica,^[45, 49, 50] interações elétron-fônon^[50] e resposta Raman,^[50, 51] como exemplificado na **FIGURA 8D-E**.

A **FIGURA 8D** apresenta espectros Raman obtidos a partir da polarização do laser em diferentes direções.^[52] A partir deles não é possível observar diferenças significativas nas posições das bandas características do **BP**. No entanto, a intensidade relativa muda de acordo com a direção de polarização do laser, em virtude da anisotropia do material. Outro exemplo de propriedade afetada pelo fenômeno da anisotropia está apresentado na **FIGURA 8E**, que mostra os valores de condutividade

térmica^[47] variando de acordo com a espessura de fitas de **BP**, ao longo das diferentes direções (ZZ e AM). As retas exibidas no gráfico mostram novamente uma clara dependência com a anisotropia do material.

FIGURA 8. REPRESENTAÇÃO (A) DA ESTRUTURA DO BP, (B) DOS ORBITAIS ENVOLVIDOS NAS LIGAÇÕES P-P, (C) DAS DIREÇÕES NO *FLAKE* DE BP, (D) ESPECTROS RAMAN OBTIDOS COM POLARIZAÇÃO DO LASER 532 nm, (E) CONDUTIVIDADE TÉRMICA, (F) RELAÇÃO TENSÃO-STRESS E (G) PROPRIEDADES MECÂNICAS DO BP NAS DIREÇÕES AM E ZZ.



FONTE: Adaptado de Lee,^[47] Xia,^[52] Wei,^[53] Wang^[54] e colaboradores.

O **BP** com poucas camadas possui também uma flexibilidade mecânica notável e anisotrópica. De acordo com cálculos de Teoria do Funcional de Densidade (DFT), o material chega a suportar forças de até 8 e 18 GPa e deformações de cerca

de 30 e 27%, nas direções AM e ZZ, respectivamente, como representado na **FIGURA 8F**.^[53] O módulo de Young desse material, representado na **FIGURA 8G**, está em torno de 27 GPa e 59 GPa nas diferentes direções,^[54] enquanto o grafeno apresenta um valor que chega a 1 TPa,^[55] indicando ser um material menos flexível que o **BP** em poucas camadas.

O **BP** é um semicondutor com *band gap* diretamente dependente do número de camadas empilhadas (0,3 eV para *bulk* e 1,5-2,0 eV para monocamada)^[40, 49]. Isso significa que ele desempenha o papel de ponte entre o grafeno (*band gap* zero) e os TMDs (*band gap* maior que 1,57 eV), importante para aplicações eletrônicas.^[56, 57] À temperatura ambiente, o **BP** possui mobilidade de portadores de carga entre 220 e 350 cm²/V s, chegando à ~1000 cm²/V s para seu análogo de poucas camadas, o fosforeno,^[52, 56] sendo comparável ao silício. Além disso, a capacidade específica teórica desse material é de 2596 mA h g⁻¹, quase 10 vezes superior à capacidade do grafite (372 mA h g⁻¹),^[58] considerado um dos materiais mais promissores para aplicação em eletrodos de baterias.

Como descrito previamente, a primeira síntese de **BP** foi relatada há mais de um século, entretanto, poucos se dedicaram a estudar o material ao longo dos anos que se passaram. Em 2015, Dresselhaus e colaboradores relataram que apenas cerca de 100 trabalhos relacionados ao **BP** haviam sido publicados até então, em um intervalo de 100 anos!^[40] Apesar da quantidade limitada, esses trabalhos reportaram estudos importantes relacionados às suas propriedades estruturais,^[59, 60] de transporte^[61] e óticas.^[62, 63] Além disso, importantes avanços relacionados à obtenção do material também foram, e ainda têm sido reportados.

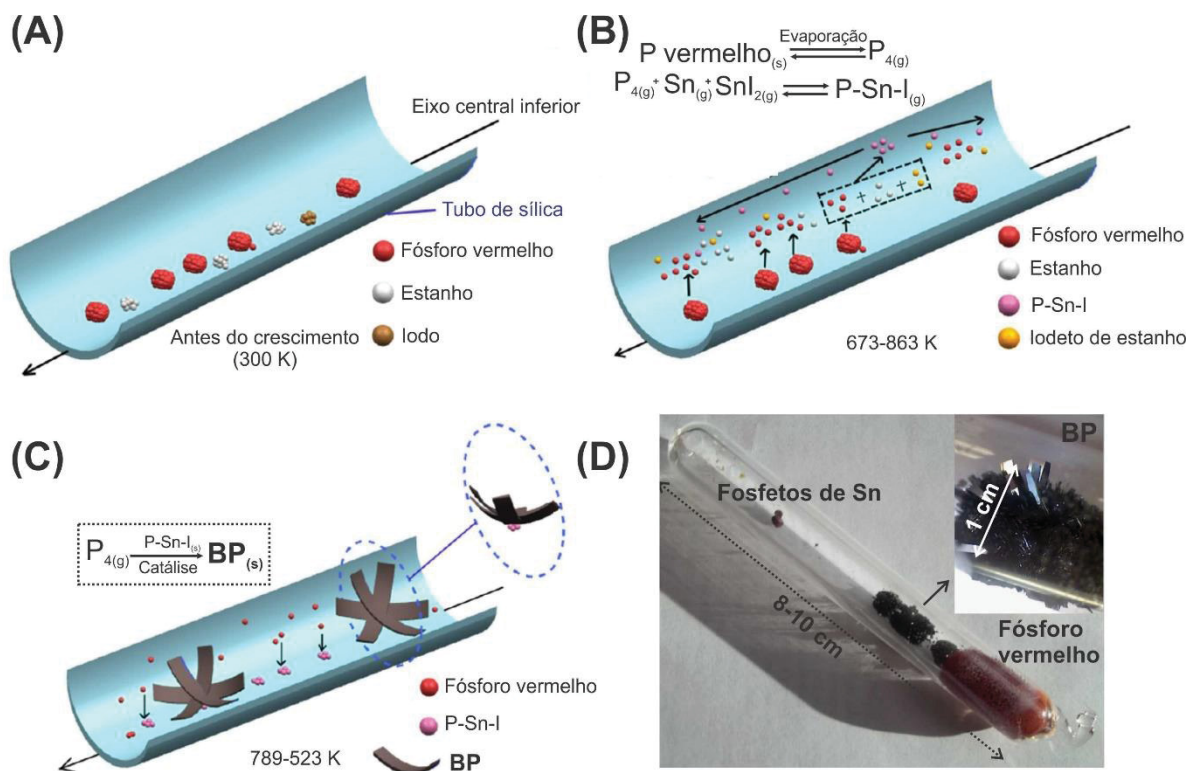
1.5.1 Preparação do fósforo negro e seus derivados

De maneira geral, a obtenção do cristal de **BP** exige condições extremas, como elevadas temperatura e/ou pressão e longos tempos de reação.^[64] Entretanto, alguns esforços têm sido feitos com o objetivo de melhorar esse cenário.

Em 2007, Lange e colaboradores^[65] apresentaram uma rota inovadora de produção de **BP** à baixa pressão, conhecida por MGPT, do inglês *mineralizer-assisted gas-phase transformation*. Essa rota utiliza um mineralizador para promover a reação, a partir do fósforo vermelho, na presença de aditivos de Au, Sn e SnI₄, à 600°C durante 5-10 dias. Cerca de um ano depois, Nilges e colaboradores^[66] aceleraram esse

processo adotando SnI_4 e AuSn como aditivos. Mais adiante, em 2014, buscando reduzir os subprodutos formados e o tempo de reação, bem como melhorar a qualidade do **BP**, Kopf e colaboradores^[67] simplificaram a rota utilizando apenas Sn e SnI_4 como aditivos. O resultado foi a obtenção de **BP** de alta pureza (>99,9%) no maior rendimento já obtido, permitindo a comercialização do material. Alguns anos depois, Zhao e colaboradores^[68, 69] estudaram o mecanismo de formação do **BP** através dessa técnica. A **FIGURA 9(A-C)** apresenta as principais etapas de reação e a fotografia na **FIGURA 9D** mostra o produto final obtido dentro da ampola de sílica, onde a síntese ocorre.

FIGURA 9. (A) ESQUEMA COM AS ETAPAS DE CRESCIMENTO DO BP E (D) AMPOLA DE SÍLICA APÓS A SÍNTESE DE BP.



FONTE: Adaptado de Zhao^[68] e Kopf^[67] e colaboradores.

A **FIGURA 9A** mostra o estado inicial, em que os materiais reagentes são colocados no fundo da ampola. Após um aquecimento inicial (de 300 K a 673 K), ao mesmo tempo em que o I_2 e o Sn evaporam, eles reagem entre si, levando à formação do SnI_2 . Em uma segunda etapa de aquecimento, chegando a 863 K (**FIGURA 9B**), o fósforo vermelho sublima e reage com o SnI_2 para formar o composto P-Sn-I , que se deposita no fundo do tubo e serve como local de nucleação para o crescimento do

BP, que ocorre com o abaixamento da temperatura, como mostrado na **FIGURA 9C**. Esse processo ocorre até que todo o fósforo vermelho sublimado se converta a cristais de **BP**.^[57] A partir da **FIGURA 9D** é possível verificar que os subprodutos são formados bem separados do **BP**.

Outra técnica bastante utilizada para síntese de **BP** é o de moagem mecânica de alta energia, mais conhecido como HEMM, do inglês *high energy mechanical milling*^[70, 71] ou simplesmente *ball milling*. Essa metodologia consiste em inicialmente inserir o fósforo vermelho em um recipiente fechado, contendo esferas de aço inoxidável. Em seguida, a partir de elevada energia mecânica, geradas pelo impacto das esferas com o material e com a parede do recipiente, e elevadas pressão (6 GPa) e temperatura (200°C), transformações de fase são induzidas para formação do **BP**. A grande vantagem dessa rota está no fato de não exigir o uso de solventes ou outros reagentes.

Com base no discutido até aqui, é fácil notar que o desenvolvimento de métodos mais seguros e baratos, que tenham maiores rendimentos e não dependam do uso de catalisadores tóxicos, permanece ainda um desafio para viabilizar aplicações industriais do **BP**. De fato, alguns progressos já foram atingidos,^[64, 72] reduzindo a toxicidade dos reagentes utilizados ou o tempo de síntese, mas muito trabalho ainda precisa ser feito.

Todo o esforço demandado para a obtenção do **BP** está focado, na realidade, na obtenção do seu derivado esfoliado, mais conhecido como fosforeno quando em poucas camadas. Muito recentemente, em 2014, Zhang^[56] e Ye^[46] e colaboradores relataram a obtenção do fosforeno através da esfoliação mecânica do seu sólido *bulk* com uso de uma fita adesiva. Apesar de essa ser atualmente a melhor técnica para produzir folhas grandes de fosforeno de poucas camadas, bem preservadas, ela não é capaz de suprir a demanda para produção em escala. Sendo assim, se iniciou uma corrida em busca de novas rotas de obtenção, visando estudar as propriedades desse novo material e avaliar suas possíveis aplicações.

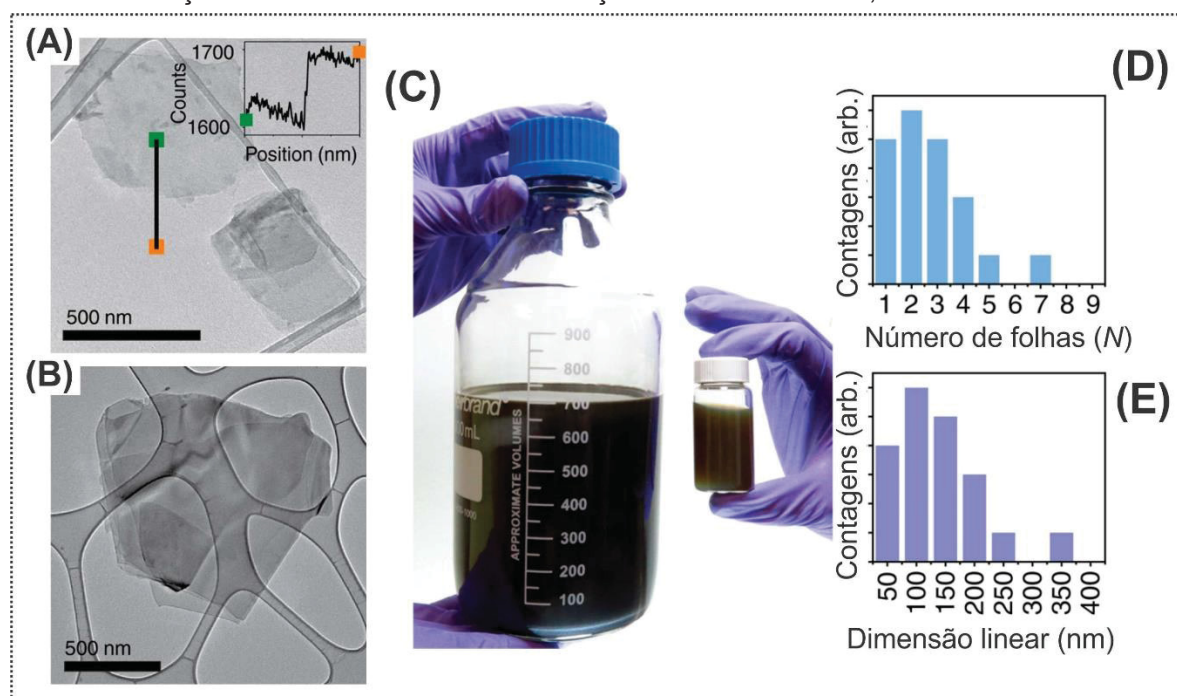
O fosforeno pode ser obtido a partir de técnicas de *bottom-up*, como através da deposição química à vapor,^[73] ou a partir de metodologias *top-down*, envolvendo a esfoliação líquida do material *bulk*. De fato, essa é considerada das rotas mais eficientes para produzir grandes quantidades de material. Entretanto, encontrar as condições ideais de dispersão do **BP** pode ser desafiador, isso porque as ligações P-P são significativamente mais fracas que as ligações C-C do grafite;^[39, 74] por exemplo,

e as interações entre as camadas no sólido *bulk* são possivelmente mais fortes que as comumente encontradas nos constituintes dos demais materiais 2D.^[49, 75] Sendo assim, o **BP** tende a ser mais difícil de esfoliar e mais favorável a se fragmentar.

A primeira esfoliação líquida do **BP** foi alcançada com n-metil pirrolidona (NMP - 5 mg mL⁻¹), por Brent e colaboradores em 2014.^[76] Para isso, os autores utilizaram ultrassom de banho de 24 à 48h, seguido de 45 min de centrifugação à 1500 rpm, resultando em uma dispersão constituída de fosforeno de poucas camadas (≥ 3 folhas). Logo em seguida, em 2015, Woomer e colaboradores^[77] relataram o estudo sistemático de condições para esfoliação líquida do **BP** com cerca de 15 solventes diferentes por longos períodos de sonicação (>10h). As melhores condições encontradas envolveram a esfoliação do sólido em solventes como benzonitrila, NMP, 1-vinil-2-pirrolidona e dimetilformamida, em atmosfera inerte, seguida de centrifugação para remoção do material não esfoliado. A **FIGURA 10A-B** apresenta as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos materiais obtidos, sendo possível observar fosforeno de poucas camadas e folhas bem preservadas.

A **FIGURA 10C-E** apresenta a fotografia de uma dispersão de **BP** em NMP e histogramas de distribuição de tamanho do material disperso, respectivamente.

FIGURA 10. (A-B) IMAGENS DE MET DO BP ESFOLIADO EM FASE LÍQUIDA, (C-E) PRODUÇÃO EM LARGA ESCALA: FOTOGRAFIA DA DISPERSÃO EM NMP E HISTOGRAMAS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE UMA FRAÇÃO DESSE VOLUME, RESPECTIVAMENTE.



FONTE: Adaptado de Woomer^[77] e colaboradores.

A partir das melhores condições encontradas no estudo, os autores buscaram comprovar a possibilidade de produzir dispersões de fosforeno de alta qualidade em larga escala. Para isso, 6 g de **BP** foram inicialmente dispersos em 100 mL de NMP durante 2h em banho de ultrassom. Em seguida, após adicionar mais 700 mL de solvente, a mistura foi esfoliada através de cisalhamento com uso de liquidificador, por 4h a 5000 rpm. Após, a mistura passou por mais 3h de banho de ultrassom e, por fim, por mais 1h no liquidificador, resultando em 800 mL de dispersão, como apresentada **FIGURA 10C**, que apresentou a distribuição de espessura e tamanho indicadas nos histogramas da **FIGURA 10C-D**. Aproximadamente 25% dessa suspensão foi atribuída a monocamada e a distribuição de tamanho lateral das folhas foi similar ao encontrado no material obtido em menor escala de produção.

A partir de então, a gama de solventes e condições estudadas têm se estendido cada vez mais, inclusive buscando atribuir aos solventes diferentes funções, como a de proteger o **BP**, por exemplo.^[78-80] Isso porque, embora esse seja o alótropo termodinamicamente mais estável do fósforo, ele se degrada quando exposto a condições ambientes. Essa elevada instabilidade acaba limitando sua manipulação e, consequentemente, inviabilizando suas aplicações.

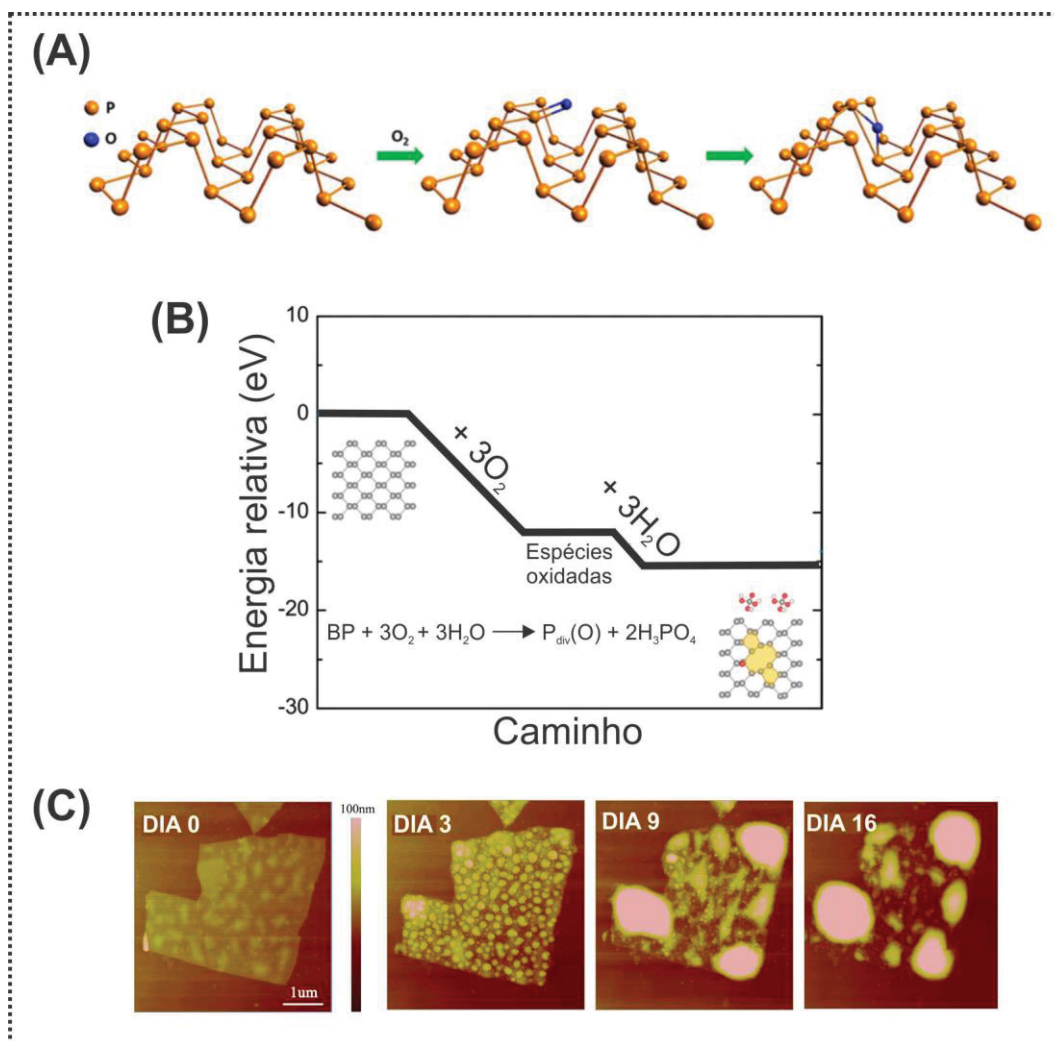
1.5.2. Degradação do fósforo negro: das estratégias de proteção às aplicações

A suscetibilidade do **BP** à degradação está relacionada às ligações instáveis em sua estrutura, em decorrência dos pares de elétrons livres nos átomos de fósforo, como foi representado na **FIGURA 8**.^[81, 82] Os estudos iniciais que investigaram o mecanismo de degradação do **BP** apontavam a água como um dos principais contribuintes na degradação do material. Os esforços que a comunidade científica tem feito para entender esse problema, entretanto, mostraram que a água não é o principal vilão, mas sim o O₂, seja dissolvido ou no ar.^[83]

A comprovação veio em 2016, quando Huang e colaboradores^[83] mostraram que o **BP** é estável quando em contato com água livre de O₂, bem como com outras soluções aquosas como HCl e KOH. Além disso, eles mostraram que a etapa crucial que altera as características do material (e.g. composição química e transporte eletrônico) é o contato com O₂, que é quimissorvido pela superfície do material. Druenen e colaboradores^[84] acreditam que a partir desse contato ocorra a formação de óxidos na superfície do **BP**, consistindo de espécies P-O sem ligação formal, que

após mais tempo de exposição se convertem a espécies covalentemente ligadas, como ilustrado na **FIGURA 11A**.

FIGURA 11. (A) REPRESENTAÇÃO DAS ETAPAS DE OXIDAÇÃO DO BP, (B) ENERGIA RELATIVA DURANTE O PROCESSO DE INTERAÇÃO DO BP COM O₂ E H₂O E (C) IMAGENS DE AFM DO BP ESFOLIADO E EXPOSTO AO AR DURANTE DIFERENTES PERÍODOS.



FONTE: Adaptado de Druenen,^[84] Wang^[85] e Wang^[86] e colaboradores.

Os trabalhos de Zhang^[87] e Wang^[86] e colaboradores contribuíram ainda mostrando que essas reações geram produtos altamente reativos à H₂O, levando à formação de íons PO₂³⁻, PO₃³⁻ e PO₄³⁻. Dessa forma, o **BP** que é hidrofóbico torna-se cada vez mais hidrofílico à medida que sofre oxidação e, nesse caso, as moléculas de H₂O são fisissorvidas na superfície do material. A **FIGURA 11B** apresenta a energia relativa calculada para as espécies iniciais e finais envolvidas nesse processo e resume basicamente o mecanismo discutido: primeiramente ocorre a oxidação do **BP** e, em seguida, as espécies resultantes reagem com a água, formando produtos

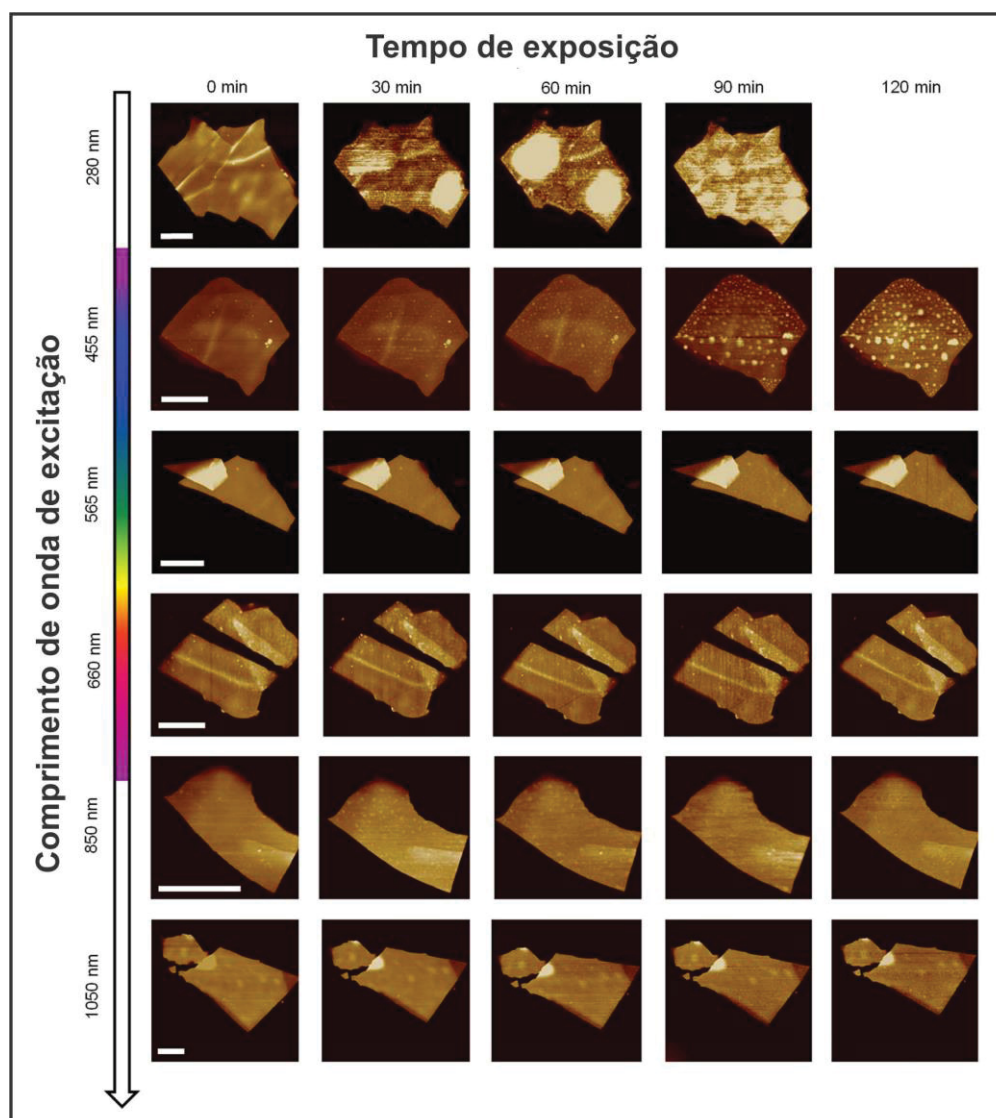
como o H_3PO_4 e um **BP** com defeitos, incluindo vacâncias e heteroátomos de O. Assim, as gotículas comumente observadas em materiais que foram expostos a condições ambientes apresentam regiões hidrofílicas com elevada concentração de H_2O , onde o **BP** foi severamente degradado pelo O_2 , cercadas por regiões hidrofóbicas que, conseqüentemente, foram menos deterioradas, como exemplificado pelas imagens de microscopia de força atômica (AFM) na **FIGURA 11C**. Os estudos teóricos realizados por Wang e colaboradores^[86] indicam ainda que a degradação de **BP** é mais rápida quando na presença concomitante de H_2O e O_2 .

Com relação aos solventes orgânicos, Plutnar e colaboradores^[88] verificaram, com o auxílio da técnica de espectroscopia por ressonância magnética nuclear, a formação de uma grande variedade de compostos quando a degradação foi avaliada em metanol. Nesse caso, mono e dimetil fosfato e ácido fosfórico foram identificados, além de espécies de fósforo em diferentes estados de oxidação: +1, +3 e +5. Eles constataram também que a oxidação do **BP** ocorre de forma mais pronunciada em água, se comparada com metanol, indicando que a presença de $\text{O}_{2(g)}$ em água possa ser um dos meios mais agressivos à integridade do material.

Depois de muito debate, chegou-se ao consenso de que outro grande causador da deterioração desse material é a foto-oxidação, acelerada quando na presença de umidade.^[89] Em geral, sugere-se o envolvimento dos radicais superóxidos (O_2^-) participando como espécies reativas de oxigênio e induzindo a foto-oxidação do **BP**.^[89-91] Ahmed e colaboradores^[92] estudaram o efeito que a exposição do material a radiação eletromagnética em diferentes comprimentos de onda poderia causar, e até mesmo quais espécies geradas seriam as responsáveis pela degradação. A **FIGURA 12** apresenta imagens de AFM dos *flakes* de **BP** avaliados nessas diferentes condições.

As imagens mostram claramente que, após cerca de 2h de exposição, os feixes azul (455 nm) e ultravioleta (UV - 280 nm) causaram mudanças morfológicas na superfície do **BP**, evidenciando fortes indícios de degradação do material. Em contrapartida, os *flakes* expostos aos feixes verde (565 nm), vermelho (660 nm) e infravermelho (850 e 1050 nm) não sofreram alterações, indicando a preservação dos mesmos. Analisando as espécies geradas durante esses processos, os autores detectaram elevada formação de OH^- e $^1\text{O}_2$, principalmente quando utilizada a luz UV, mostrando assim ser o comprimento de onda mais nocivo ao **BP**.

FIGURA 12. IMAGENS DE AFM DE *FLAKES* DE BP EXPOSTOS ATÉ 120 MINUTOS A DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA.



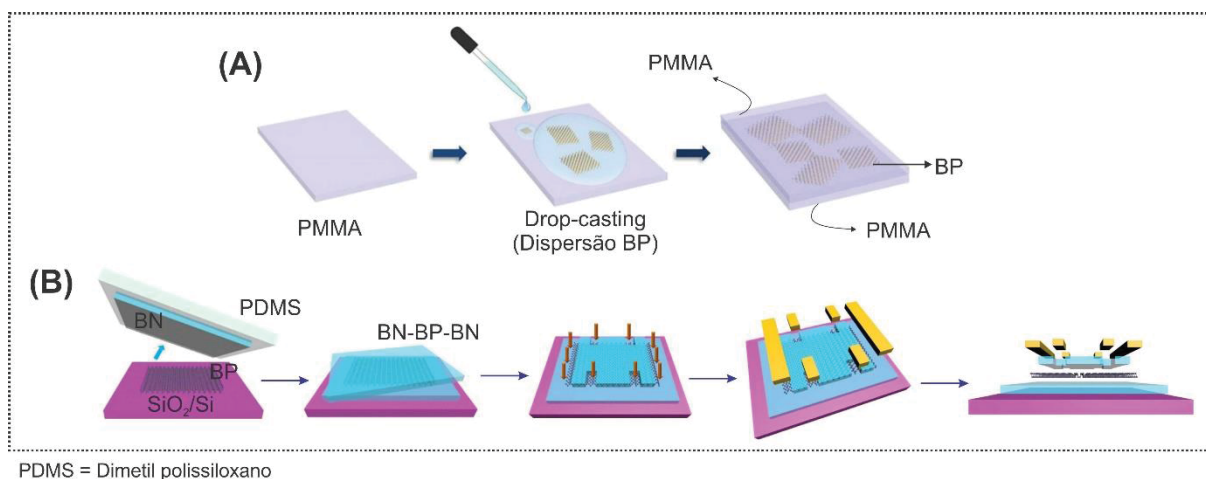
FONTE: Adaptado de Ahmed^[92] e colaboradores.

Frente a todos os desafios envolvidos em manipular o **BP** e seu derivado bidimensional, diversos caminhos têm sido adotados visando mitigar as limitações causadas por esses problemas. As estratégias para proteger o material envolvem basicamente duas rotas, relativas aos processos físicos e químicos. As rotas físicas constituem a formação de camadas de proteção que isolam o **BP** do restante do ambiente. As rotas químicas, por outro lado, se baseiam no tratamento de superfície do **BP** com o objetivo de torna-la ambientalmente inerte.^[93]

A aplicação de uma série de camadas de passivação, de forma a “ensanduicar” o **BP**, como ilustrado na **FIGURA 13**, tem sido extensivamente avaliada como barreira para sua proteção física. Polímeros, como polimetil-metacrilato

(PMMA)^[94] (**FIGURA 13A**), dielétricos, como Al_2O_3 , SiO_2 e HfO_2 ^[95-98] e outros materiais 2D, como grafeno, MoS_2 e h-BN^[99-101] (**FIGURA 13B**) estão entre os mais estudados. Resultados surpreendentes têm sido reportados, como no caso do Al_2O_3 , que agindo como barreira de proteção conservou o **BP** por cerca de 8 meses,^[95] sendo o melhor resultado reportado até o momento. A deposição de h-BN também tem trazido resultados satisfatórios, com estabilidades relatadas de até 180 dias.^[98] A combinação desses dois materiais, resultando no “sanduíche” de $\text{SiO}_2/\text{BP}/\text{BN}/\text{Al}_2\text{O}_3$, levou o **BP** a atingir 6 meses sem indícios de deterioração.^[102]

FIGURA 13. REPRESENTAÇÃO ILUSTRATIVA DO ENCAPSULAMENTO DE BP POR (A) PMMA E (B) h-BN.



FONTE: Adaptado de Mu^[94] e Chen^[103] e colaboradores.

A efetividade dessas metodologias na proteção do **BP** permitiu que eles fossem avaliados principalmente com relação à performance em aplicações eletrônicas e optoeletrônicas.^[81, 94, 102-104] Engel e colaboradores^[105] construíram um fotodetector multiespectral de alta resolução baseado em **BP**. Os resultados mostraram que o fotodetector é capaz de adquirir imagens de alto contraste nas regiões do visível ($\lambda_{\text{vis}} = 532 \text{ nm}$) e do infravermelho ($\lambda_{\text{IR}} = 1550 \text{ nm}$).

Apesar dos grandes avanços atingidos, o fato do encapsulamento do **BP** com esses materiais poder restringir, ou até mesmo impedir, o acesso físico a ele próprio torna-se uma grande desvantagem. Sendo assim, com a finalidade de não isolar completamente o **BP** do ambiente, metodologias químicas têm emergido com grandes promessas. Essas rotas se baseiam na modificação da superfície do **BP**, através da funcionalização, ou apenas interação, do material com diferentes grupos funcionais.

Hanlon e colaboradores^[80] estudaram a esfoliação de **BP** em N-ciclo-2-pirrolidona e propuseram que a camada de solvatação das moléculas do solvente evita que as folhas reajam com o oxigênio. Nesse caso, a interação do material com o solvente resultou em uma estabilidade de cerca de 200h. Já quando a mesma metodologia foi aplicada através da esfoliação do **BP** em líquido iônico, por Zhao e colaboradores,^[106] essa estabilidade chegou até a um mês.

Ainda se sabe muito pouco sobre a química de funcionalização do **BP**, entretanto, alguns trabalhos têm relatado a modificação química do material a partir de ligações covalentes com grupos específicos, tais como 4-nitrobenzeno-diazônio,^[107] sais de iodônio,^[108] fulereno^[109] e grafeno,^[110] que resultam em produtos finais com diferentes propriedades e estabilidades, atingindo até cerca de 30 dias. Essas estratégias também possuem vantagens e desvantagens. As moléculas utilizadas podem, por exemplo, influenciar as características eletrônicas do **BP** (e.g. dopagem), podendo ser vantajoso ou prejudicial de acordo com as aplicações almejadas.

De maneira geral, todas essas rotas existentes refletiram no avanço da avaliação do **BP** para as mais diversas aplicações,^[111-113] antes muito restritas em decorrência da sua fragilidade. Nesse sentido, materiais baseados em **BP** têm sido utilizados como catalisadores,^[114, 115] células solares,^[116] sensores eletroquímicos,^[117] de gás^[118] e de umidade,^[119] e até mesmo em áreas biomédicas, atuando como biosensores,^[120] e como agentes para terapia fototérmica de câncer.^[121]

Uma área de crescente interesse no **BP** é a de armazenamento de energia, uma vez que esse material é capaz tanto de hospedar íons de intercalação, com destaque para o Na⁺, quanto de acumular cargas eletrostáticas em sua superfície.^[122] O **BP** tem superado as expectativas no que diz respeito à performance como eletrodos de bateria, apresentando elevados valores de capacidade específica em baterias orgânicas.^[123-127] Como eletrodos de baterias íon-Lítio, compósitos de **BP** com grafeno e carbono apresentaram capacidades de 1000 a 2000 mA h g⁻¹, respectivamente.^[125, 128] Eletrodos baseados em **BP** já foram também empregados em baterias de Lítio-enxofre, em compósitos com nanofibra de carbono^[129] e íon-sódio, com NTC.^[130]

Diferente do fosforeno, o material *bulk*, ou em multicamadas, tem sido mais amplamente estudado como eletrodo de bateria, devido principalmente à sua semelhança à estrutura do grafite. O **BP**, entretanto, possui baixa condutividade elétrica. Nesse sentido, a incorporação de outros materiais pode melhorar a

condutividade do compósito e, conseqüentemente, sua performance eletroquímica.^[112, 131] Pensando nisso, polímeros condutores, especialmente a polianilina (**PANI**), podem desempenhar um papel importante no desempenho do material final, além de serem candidatos promissores para proteger o **BP** e retardar sua deterioração.

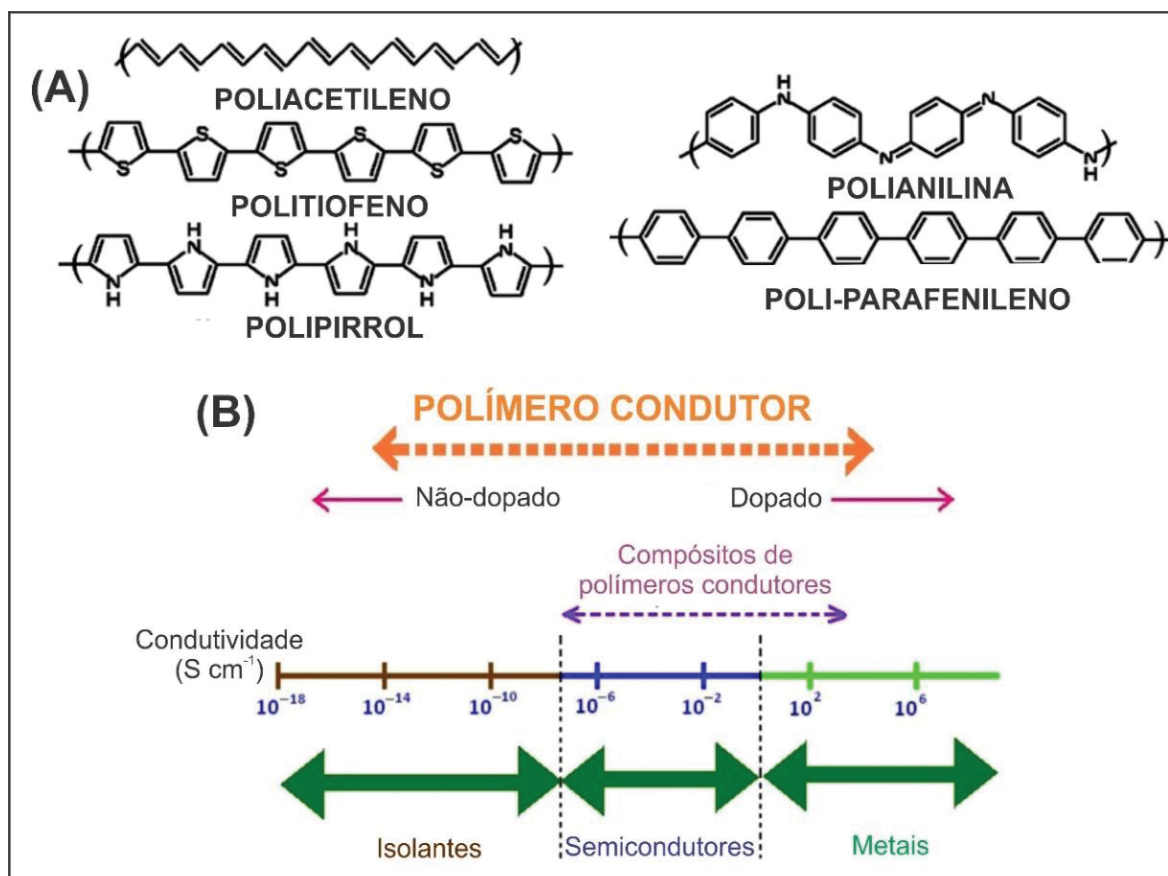
1.6 POLÍMEROS CONDUTORES

A evolução dos polímeros condutores começou há mais de 40 anos, com a descoberta de que o nitreto de polissulfeto $[(\text{SN})_x]$ tornava-se supercondutor a baixas temperaturas.^[132] Cerca de dois anos depois, A. MacDiarmid, A. Heeger e H. Shirakawa mostraram as características metálicas do trans-poliacetileno,^[133] o que acabou rendendo o Prêmio Nobel de Química aos cientistas em 2000. Desde então, diferentes polímeros condutores surgiram, como apresentado na **FIGURA 14A**, resultando em uma gama de materiais com as mais diversas propriedades e possibilidades de aplicação.

Basicamente, a estrutura química desses materiais se resume a alternância de ligações simples e duplas. Essa alternância, também chamada de conjugação, é a responsável pela condutividade dos polímeros condutores. A partir da conjugação, as ligações interagem entre si e os orbitais moleculares da molécula permitem a deslocalização dos elétrons.^[134, 135] Como resultado, em geral, as condutividades desses materiais são menores que dos metais, em torno de 10^4 S cm^{-1} , e significativamente maiores que os isolantes, $< 10^{-14} \text{ S cm}^{-1}$, como pode ser observado na **FIGURA 14B**.

O grande interesse nesses materiais está no fato de que, além de possuírem as características comuns dos polímeros, como baixo custo, rotas simples de síntese, afinidade a outros materiais e elevada durabilidade e elasticidade, eles apresentam também condutividade típica de semicondutores e processos reversíveis de dopagem e desdopagem eletroquímica. Todas essas vantagens os tornam muito promissores em diferentes áreas, em especial, na de energia.^[135]

FIGURA 14. (A) ESTRUTURAS DE ALGUNS POLÍMEROS CONDUTORES E (B) ESCALA DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE DIFERENTES MATERIAIS.



FONTE: Adaptado de Salvatierra^[136] e Ramanujam^[137] e colaboradores.

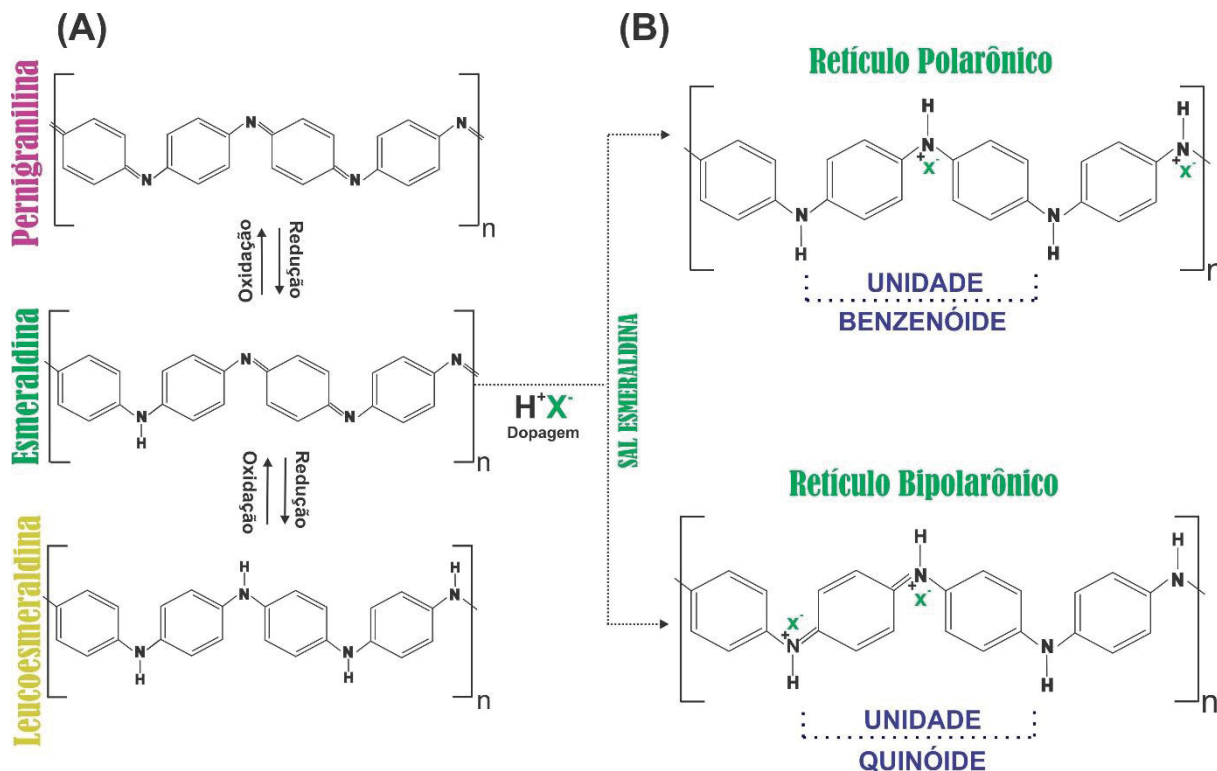
Entre os polímeros condutores, destacamos um dos mais estudados, a **PANI**, sendo o primeiro a ser sintetizado, há mais de 180 anos.^[138] Naquela época, chamado de anilina negra, o material foi reportado apenas como um corante comum. Só em meados de 1980 a **PANI** teve suas propriedades elétricas investigadas.^[139]

1.6.1 Polianilina

A **PANI** consiste em uma estrutura polimérica conjugada constituída basicamente por unidades quinóides e benzenóides (*i. e.* oxidadas e reduzidas). Esse polímero pode existir em diferentes estruturas (grau de oxidação/redução), conforme ilustrado na **FIGURA 15A**, podendo apresentar propriedades químicas e físicas distintas.^[140] Dentre as várias estruturas da **PANI**, destaca-se a forma protonada da base esmeraldina, comumente chamada de sal esmeraldina, por ser a única a possuir propriedades condutoras elevadas. A simples protonação da **PANI** por ácidos de

Brönsted-Lowry, como HCl, H₂SO₄ e HNO₃, leva à sua dopagem.^[141] A partir desse processo, cargas são geradas, causando distorções eletrônicas e reticulares na cadeia do polímero. O resultado é a formação dos retículos polarônico e bipolarônico,^[142] representados na **FIGURA 15B**.

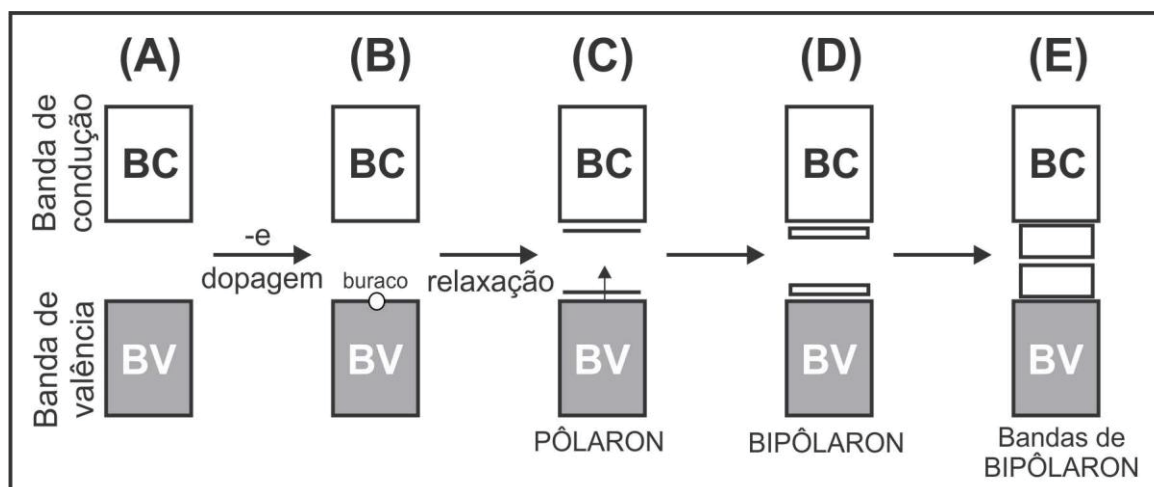
FIGURA 15. ESTRUTURAS DA PANI E SEUS PROCESSOS DE TRANSFORMAÇÃO.



FONTE: Adaptado de Salvatierra.^[136]

A **FIGURA 16** apresenta as etapas de formação dos pôlarons e bipôlarons no processo de dopagem da **PANI**. Mediante oxidação, ocorre a remoção de elétrons da banda de valência (**FIGURA 16A-B**) do polímero neutro, resultando na formação de um cátion radical e deixando um buraco. Mais especificamente na **PANI**, isso ocorre quando uma nova ligação N-H é formada (e.g. unidades iminas das unidades quinóides oxidadas).^[143]

FIGURA 16. REPRESENTAÇÃO DAS ETAPAS DE FORMAÇÃO DE PÔLARON E BIPÔLARON NO PROCESSO DE DOPAGEM DA PANI.



FONTE: O autor (2020).

A deslocalização desse cátion leva à sua estabilização, levando ao relaxamento dessa estrutura, resultando em pôlarons separados que dão origem a novos estados eletrônicos dentro do *band gap* (**FIGURA 16C**).^[142] Assim, surgem novas transições eletrônicas, proporcionando mudanças de cor no material. Aumentando o nível de dopagem, a instabilidade do sistema leva os pôlarons a se recombinarem de modo a formar os bipolarons^[144] (**FIGURA 16D**). À medida que o polímero é oxidado, os estados de energia bipolarônicos se sobrepõem e formam estruturas intermediárias de bandas.^[142, 145] Quando em elevados níveis de dopagem, essas bandas podem coincidir com a BV e permitir conduções do tipo metálica no polímero.^[146] Em geral, acredita-se que os bipolarons, mais estáveis energeticamente, estejam relacionados às porções desordenadas, enquanto os pôlarons, estão associados às cadeias mais alinhadas.^[147] Ambas as estruturas podem coexistir na **PANI** dopada, sendo dependente de fatores como estrutura do dopante e conformação das cadeias, por exemplo.^[148]

As propriedades eletrônicas do material final são, obviamente, dependentes de diversos fatores, como por exemplo a metodologia de síntese adotada. A **PANI** é um material bastante versátil e sendo assim, possui uma gama elevada de rotas de obtenção, tais como polimerização interfacial,^[149, 150] em solução^[151] e eletroquímica,^[152] sensíveis às mais diversas variáveis: pH, tipo de ácido, solventes e temperatura empregados.^[153, 154]

A síntese química, mais usualmente empregada para a obtenção de **PANI**, envolve a polimerização do monômero anilina em meio ácido com o auxílio de um oxidante (e.g. persulfato de amônio). O mecanismo mais comum proposto para essa síntese envolve a formação do cátion radical anilínio.^[155]

Atreladas à elevada variedade de rotas de produção da **PANI**, estão as diferentes aplicações deste polímero, podendo-se destacar seu emprego em membranas seletivas,^[156] dispositivos eletrocromáticos^[157] ou de armazenamento de energia,^[158] catalisadores,^[159] em diferentes formas de sensores, sendo eles da classe química ou biológica^[160, 161] e agentes de proteção à corrosão.^[162]

A **PANI** é considerada um dos melhores anticorrosivos, devido principalmente aos seus processos de transformação redox altamente ajustáveis, e à sua elevada estabilidade quando exposta a condições ambientes.^[163, 164] Por causa da complexidade dos sistemas de corrosão, envolvendo diferentes materiais a serem protegidos, meios de corrosão, métodos e condições de síntese da **PANI**, os mecanismos pelos quais esse processo acontece ainda são muito contraditórios,^[84] já tendo sido propostos a proteção anódica, proteção por barreira e mudança de interface eletroquímica,^[162] dando assim diversas possibilidades pelas quais a **PANI** pode agir para desempenhar esse papel.

Além disso, a **PANI** é bastante promissora para aplicações em armazenamento de energia, como em baterias,^[165-169] possuindo elevada capacidade específica (296 mA h g^{-1}), estabilidade química, baixo custo e alta condutividade elétrica.^[170] De fato, o interesse no uso da **PANI** como material ativo de cátodos de baterias aquosas e orgânicas não é novo,^[171, 172] já tendo sido comercializada como cátodo em baterias de lítio no fim dos anos 1980, pela empresa Bridgestone-Seiko.^[173]

O desempenho da **PANI** nessas atuações, entretanto, vai depender de se conseguir ultrapassar algumas barreiras experimentais que envolvem esse material, e que estão principalmente relacionadas à sua difícil solubilidade e processabilidade. Sendo assim, um melhor desempenho exige que o recobrimento do material a ser protegido ocorra com a máxima uniformidade, compatibilidade e adesão possíveis. Dentro disto, destacamos a experiência do nosso grupo de pesquisa (Grupo de Química de Materiais - GQM-UFPR), que descreveu uma rota que se baseia na polimerização interfacial dinâmica, e permite a obtenção de filmes finos, tanto do polímero em si, quanto de híbridos com outros materiais (NTC, óxido de grafeno reduzido - rGO, grafeno quimicamente sintetizado – GR, etc),^[174-176] diretamente na

Desta forma, combinar **BP** e **PANI** para a obtenção de filmes finos compósitos por meio da rota interfacial L/L mostra-se como uma forma promissora de obtenção de materiais estáveis e de fácil manipulação. Nesse contexto, o presente trabalho visou a síntese e caracterização de filmes finos compósitos de **BP-PANI** obtidos através da rota interfacial L/L, bem como a avaliação do uso do polímero na estabilização do **BP** e, por fim, avaliação dos materiais para cátodo de baterias aquosas.

1.7 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

Os químicos, físicos, engenheiros e demais pesquisadores têm demonstrado a grande viabilidade da utilização de materiais bidimensionais e seus derivados para o desenvolvimento de novas tecnologias. De fato, a gama de novos materiais disponíveis tem crescido de forma vertiginosa, e acredita-se que milhares ainda estejam esperando para serem descobertos. Aliar essa busca à crescente preocupação com relação às questões ambientais, parece sensato e muito necessário.

Até então, a grande maioria dos materiais não supriu as expectativas dos cientistas ou da sociedade, nos destinando a continuar nessa “corrida do ouro”. Nosso interesse no **BP** e seu derivado esfoliado está justamente relacionado ao seu ineditismo, e em todas as possibilidades de exploração que o cercam, uma vez que o real interesse por esse material surgiu há apenas poucos anos.

Nesse trabalho, relatamos a obtenção de compósitos baseados no **BP**, até então um material inédito em nosso grupo de pesquisa. Esses compósitos foram obtidos na forma de filmes finos, entre **BP** e **PANI**, a partir da rota interfacial L/L. De forma geral, avaliamos a **PANI** como agente protetor do **BP** quando exposto a condições ambientes e o emprego do compósito como eletrodo de bateria aquosa.

1.8 OBJETIVOS

1.8.1 Objetivo geral

O objetivo geral desse trabalho consistiu em sintetizar filmes finos de compósitos entre **BP** e **PANI**, utilizando o método interfacial desenvolvido pelo GQM-UFPR, e sua posterior aplicação como eletrodos para baterias aquosas.

1.8.2 Objetivos específicos

Como estratégia para alcançar o objetivo geral, tem-se os seguintes objetivos específicos:

- (i) obtenção de dispersões estáveis de **BP** esfoliado;
- (ii) preparo de compósitos entre os materiais do item anterior com **PANI**, resultando nos materiais **BP-PANI**;
- (iii) avaliação da estabilidade dos filmes obtidos, com relação à degradação do **BP**;
- (iv) caracterização de todos os materiais obtidos pelas técnicas de: espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Vis, espectroscopia infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica e caracterização eletroquímica (voltametria cíclica e carga-descarga galvanostática);
- (v) avaliação dos materiais descritos nos itens anteriores para aplicação como eletrodos para baterias aquosas;
- (vi) investigação do mecanismo de atuação desses materiais quando avaliados como eletrodos de baterias aquosas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 REAGENTES

Os reagentes fósforo negro 99,99% (Smart Elements), acetonitrila anidra 99,8% (Sigma-Aldrich), tolueno (Neon), HCl 35% (Vetec), ácido benzenosulfônico (BSA, Vetec) e persulfato de amônio 98% (PSA, Synth) foram utilizados sem tratamento prévio. A anilina (Synth) foi bidestilada sob pressão reduzida para ser utilizada.

2.2 LAVAGEM DE SUBSTRATOS E VIDRARIAS

Todos os substratos utilizados para deposição e caracterização dos filmes foram lavados em três etapas: (i) detergente extran 5%, (ii) água destilada e (iii) álcool isopropílico. Para isso, os substratos foram colocados em frascos erlenmeyer, na presença desses agentes de limpeza, e sonicados em banhos de ultrassom por 20 minutos com cada um. Ao fim, os substratos foram secos em estufa à 100 °C.

As vidrarias utilizadas, em especial os balões volumétricos onde as reações aconteceram, foram também lavados em banho de ultrassom por 20 minutos, seguindo a seguinte ordem: (i) HNO₃ 10%, (ii) água destilada, (iii) álcool isopropílico. Ao fim, foram também secos à 100 °C.

2.3 DISPERSÃO DO BP

O método interfacial desenvolvido em nosso grupo para a obtenção de filmes finos^[174] exige que o material de interesse esteja disperso em uma de duas fases imiscíveis. Sendo assim, a primeira etapa necessária foi a dispersão do material. Para isso, 0,5 mg de **BP** foram pesados em um *vial* de 2 mL, onde rapidamente adicionou-se uma alíquota de acetonitrila previamente deaerada por fluxo de N_{2(g)} 5.0 (99,999%) por pelo menos 10 minutos. Em seguida, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, essa mistura foi transferida para um balão de fundo redondo de 50 mL e o volume de 20 mL de acetonitrila previamente purgada com N_{2(g)} foi completado. Em seguida, o balão foi fechado com um septo de borracha, vedado com filme de parafina plástica e levado a um ultrassom Elma, 37 KHz, 320W. Visando avaliar o efeito de diferentes

tempos de sonicação no material final, a esfoliação foi realizada por 5h e 10h, sob fluxo de $N_{2(g)}$ e temperatura constante ($20^{\circ}C$) do banho, levando a dispersões de coloração marrom claro, chamadas de **BP-1** e **BP-2**, respectivamente (**FIGURA 18A**). Para a caracterização, as dispersões foram pingadas sob substratos apropriados e secos em estufa à vácuo ($60^{\circ}C$) por 1h.

2.4 SÍNTESE DOS COMPÓSITOS BP-PANI

A obtenção dos compósitos se baseou em diferentes metodologias, envolvendo mudanças relacionadas ao tempo de sonicação do **BP** (5h e 10h), como descrito na seção anterior, e à presença ou ausência da anilina durante esse processo. Isso significa que, em alguns casos, a anilina foi adicionada juntamente com o **BP bulk** na acetonitrila, passando por todo o processo de sonicação. Em outros casos, ela foi adicionada já na dispersão pronta de **BP**, após o tempo de sonicação. A partir disso, quatro materiais diferentes foram obtidos, e seus procedimentos estão apresentados de acordo com a ordem de adição da anilina ao sistema.

(i) Adição da anilina após sonicação do **BP**: 10 μL de anilina, 6,4 mg de PSA e 35,4 mg de BSA foram adicionados ao balão contendo 20 mL da dispersão de **BP-1** (5h de sonicação). O sistema foi novamente purgado e a mistura deixada sob agitação (2500 rpm) por 22h. Ao fim desse período, um sólido verde foi observado aderido à parede do balão. Em seguida, realizou-se a troca de solventes: a acetonitrila foi retirada do balão e substituída por 10 mL de tolueno e 20 mL de solução aquosa de HCl 1 mol L^{-1} . Finalmente, após 22h de agitação (2500 rpm), o filme verde observado na parede do balão migrou para a interface dos dois líquidos, como observado nas fotografias da **FIGURA 18B**. A fase orgânica foi então inteiramente retirada (para remover possíveis oligômeros restantes no sistema reacional) e renovada com pequenas porções de um novo tolueno por três vezes. Já a fase aquosa foi renovada pela substituição por solução aquosa de HCl $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ até estabilização do pH em 3. Para remoção dos filmes sobre os substratos, um béquer (25 mL) foi preparado com o mesmo sistema de solventes presente no balão (tolueno/solução aquosa HCl $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e o substrato de interesse colocado no fundo do mesmo. Em seguida, o filme estabilizado na interface foi transferido para o béquer com o auxílio de uma pipeta, ao ser adicionado ele rapidamente se acomoda na interface. Então, com o auxílio de uma haste o substrato foi removido, passando através da interface

e, conseqüentemente, depositando os filmes sobre o mesmo, chamados de **BP-PANI-1** e **BP-PANI-3** respectivamente, quando obtidos a partir de 5h e 10h de dispersão.

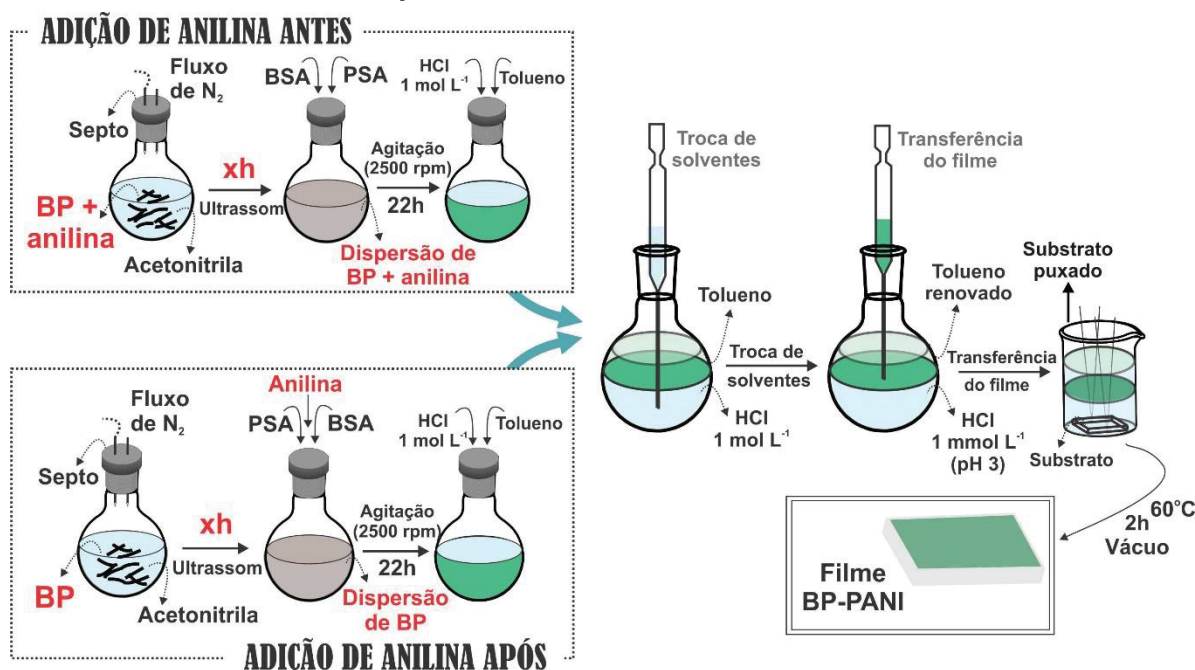
FIGURA 18. FOTOGRAFIAS (A) DAS DISPERSÕES DE BP EM ACETONITRILA E (B) DOS BALÕES DE SÍNTESE MOSTRANDO O FILME ADERIDO À PAREDE DO BALÃO ATÉ MIGRAR PARA A INTERFACE L/L.



FONTE: O autor (2020).

(ii) Adição da anilina antes da sonicação do **BP**: Para a síntese dos compósitos nessa etapa, 10 μL de anilina foi dispersa com 0,5 mg de **BP** em 20 mL de acetonitrila desaerada durante 5h e 10h sob fluxo de $\text{N}_2(\text{g})$ contínuo. Às dispersões resultantes, adicionou-se 6,4 mg de PSA e 35,4 mg de BSA, que foram deixados sob agitação (2500 rpm) durante 22h. Todo o procedimento experimental restante foi seguido inalteradamente como descrito anteriormente, no item (i). Os compósitos obtidos foram nomeados **BP-PANI-2** e **BP-PANI-4**, respectivamente para as amostras obtidas a partir das dispersões de 5h e 10h. A **FIGURA 19** apresenta um esquema descrevendo todas as amostras estudadas.

FIGURA 19. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.



FONTE: O autor (2020).

Amostras controle de **PANI** também foram sintetizadas e, assim como para os compósitos, a anilina passou ou não pelo processo de sonicação (nesse caso, sem a presença de **BP**). As amostras obtidas foram nomeadas respectivamente de **PANI-1-3** (amostra onde a anilina não foi previamente sonicada), **PANI-2** (anilina previamente sonicada por 5 h) e **PANI-4** (idem, por 10 h). Para as amostras controle de **BP**, as dispersões puras de **BP-1** e **BP-2** descritas no item 2.3 foram consideradas para os efeitos de comparação.

Todos os materiais foram secos em estufa à vácuo por 1h a 60°C, caracterizados, monitorados com relação à sua estabilidade e aplicados, como descrito a seguir. Para melhor compreensão da metodologia descrita, a **FIGURA 20** resume as os procedimentos adotados, indicando as condições de síntese, principalmente com relação aos tempos de sonicação e à presença ou ausência de anilina durante essa etapa, e identifica as amostras obtidas (compósitos e amostras controle).

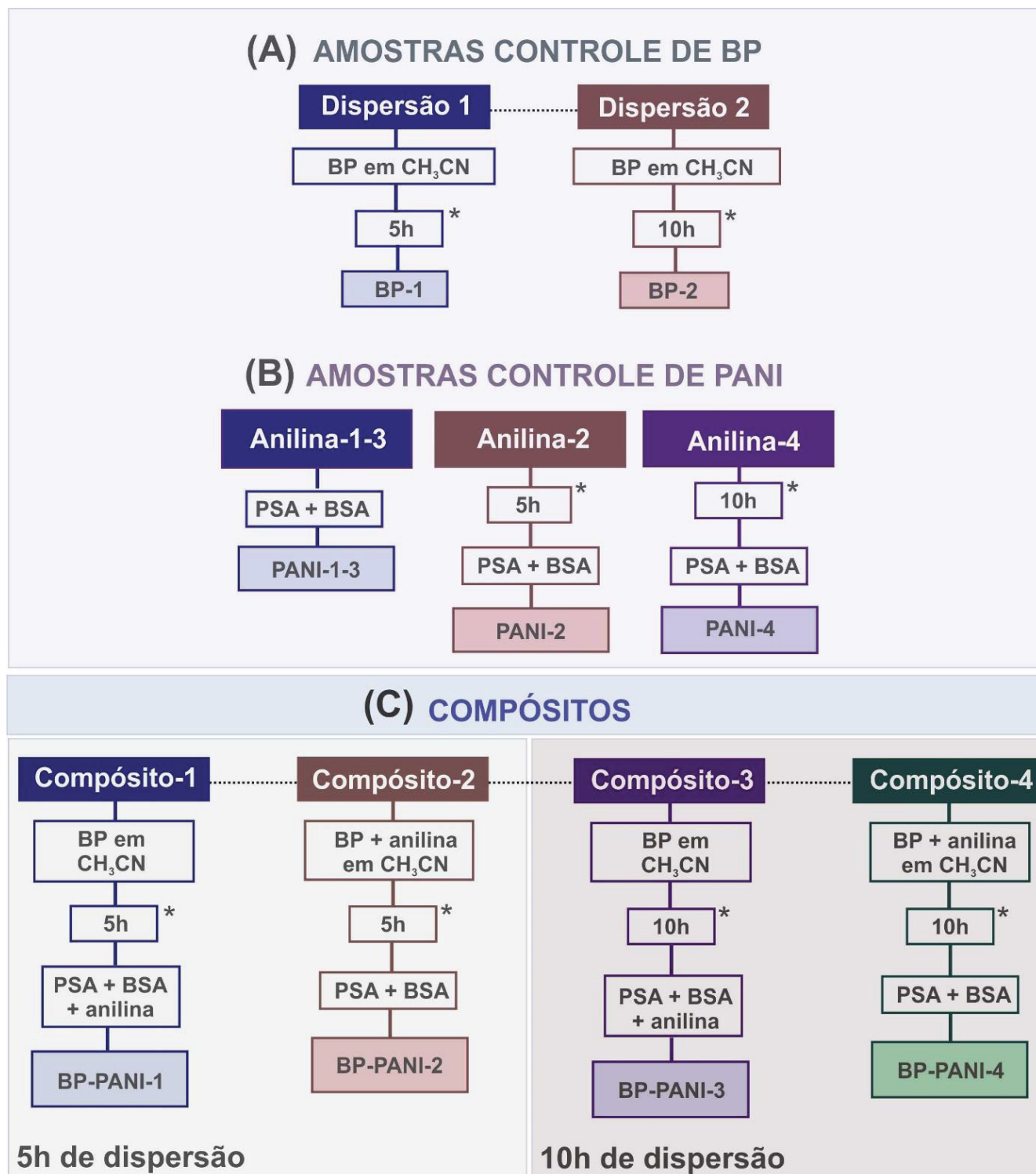
2.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A caracterização dos materiais foi realizada através das seguintes técnicas:

(i) Espectroscopia Raman: os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro confocal WITec Alpha 300R, em colaboração com o Centro de Pesquisas Avançadas em Grafeno, Nanomateriais e Nanotecnologia - MackGraphe, em São Paulo. A linha de excitação utilizada foi de 532 nm, com lentes objetivas de 10, 50 e 100x e potência de 0,5 mW. Foram obtidos espectros com tempo de integração de 0,5 s e 15 acumulações. Para obter as imagens de mapeamento, um scanner piezoelétrico foi utilizado para mover a amostra e um espectro foi registrado em cada ponto. Os espectros e imagens foram analisados e tratados no Wltec Project *software*. Nesse caso, as medidas foram realizadas com as amostras depositadas tanto em substrato de vidro quanto Si/SiO₂.

(ii) Espectroscopia no UV-Vis: os espectros foram coletados em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450, diretamente dos filmes depositados sobre substratos de quartzo, utilizando ar como referência.

FIGURA 20. RESUMO DAS AMOSTRAS OBTIDAS, RESPECTIVAMENTE, AMOSTRAS CONTROLE DE BP, AMOSTRAS CONTROLE DE PANI E COMPÓSITOS.



*Tempo de ultrassom CH₃CN = acetonitrila

FONTE: O autor (2020).

(iii) Espectroscopia no Infravermelho (IV): os espectros foram obtidos com os filmes depositados em uma janela de ZnSe, no intervalo de 4000 a 700 cm^{-1} , com 32 acumulações e modo de transmissão, no espectrofotômetro Bruker Vertex 70, no MackGraphe.

(iv) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): as imagens foram adquiridas usando o equipamento FEG-SEM da TESCAN, utilizando detector InBeam, de elétrons secundários (voltagem de 10kV). As amostras em forma de filme foram depositadas sobre Si/SiO₂ e colocadas sobre fitas de cobre. Os espectros EDS (Energia Dispersiva de Raios X) foram obtidos em um detector da OXFORD Instruments acoplado ao microscópio.

(v) Análise termogravimétrica (TGA): foram realizadas em um equipamento TG TA Instruments, sob nitrogênio, até 1000 °C, numa taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Para essa análise, os filmes foram coletados diretamente da interface L/L, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, e pingados em placas de Petri de vidro. A secagem ocorreu em placa de aquecimento (80°C), na presença constante de fluxo de N_{2(g)}. Em seguida, de modo a garantir a completa secagem, o material foi levado à estufa à vácuo à 100°C por 2h. Em seguida, o sólido depositado foi cuidadosamente raspado e colocado em cadinhos de alumina para a realização das medidas.

(vi) Difratometria de raios X (DRX): os difratogramas foram adquiridos em um equipamento Shimadzu (modelo XRD – 6000), com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, operando com radiação CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com taxa de varredura de 0,02° (em 2 θ) e acumulação de 5s por ponto. As medidas foram realizadas diretamente com os filmes depositados nos próprios substratos utilizados para as medidas eletroquímicas (FTO, vidro condutor de flúor dopado com óxido de estanho). Para isso, utilizou-se um porta-amostra de vidro vazado, onde acomodou-se o substrato de FTO com a amostra.

2.6 ESTUDO DA ESTABILIDADE DOS MATERIAIS

Os compósitos foram expostos a condições ambientes e controladas (25°C, 60% umidade) por diferentes períodos, dependendo da estabilidade do material avaliado, chegando a 90 dias. As avaliações foram conduzidas por caracterizações IV, Raman e MEV durante o período monitorado. O mesmo acompanhamento foi realizado com as amostras controle de **BP-1** e **BP-2**, pingadas e secas nos substratos

convenientes (estufa a vácuo, 60°C). As amostras referentes a “0 dia” significam que sua exposição foi reduzida ao máximo, sendo diretamente levada para as caracterizações após retirada da estufa.

Para garantir o máximo de reprodutibilidade entre os monitoramentos dos diferentes materiais, alguns cuidados importantes foram tomados durante as análises, sendo utilizadas (i) no Raman, potências menores que 0,5 mW e (ii) no MEV, voltagens de 7 kV e distância focal de 15 mm. Além disso, procurou-se manter tanto o laser do Raman quanto o feixe de elétrons do microscópio o mínimo de tempo possível sobre os pontos contendo **BP** nas amostras. Esses cuidados são importantes de modo a evitar que a degradação do material seja acelerada por outros fatores que não à exposição às condições ambientes que estavam sendo avaliadas.

2.7 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E ESTUDO DA APLICAÇÃO PARA ELETRODOS DE BATERIAS

As medidas eletroquímicas foram realizadas em potenciostato Autolab (Methrom), operados pelos softwares GPS e NOVA 1.11. Um sistema de 3 eletrodos foi utilizado, com fio de platina como contra-eletródo e, como eletrodos de referência, Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹). Diferentes condições do eletrólito foram utilizadas: NaCl 0,1; 0,5 e 1 mol L⁻¹ em pH 3, 4 e 5. As soluções eletrolíticas foram ajustadas com solução de HCl 1 mmol L⁻¹ utilizando pHmetros de bancada Hanna e Gehaka.

Não foi possível obter filmes finos de **BP** puro por meio da metodologia interfacial adotada para os filmes com polímero. Dessa forma, esta amostra foi preparada através da secagem de quantidades controladas das dispersões de **BP** sobre o substrato de interesse. Para todas as medições e caracterizações eletroquímicas descritas neste trabalho, os filmes foram depositados sobre FTO.

A massa dos materiais foi determinada através da diferença entre a massa total (substrato + filme) e a massa do substrato, previamente pesado. Três camadas de filme foram depositadas no mesmo substrato com área de 1 cm². Após cada deposição, os substratos foram secos à 100°C por 30 minutos sob vácuo. As massas encontradas para todos os filmes estão presentes na **TABELA 1**. As amostras de **BP** puro foram preparadas pingando-se 800 µL de dispersões de 0,025 mg mL⁻¹ no FTO. Esse processo ocorreu em placa de aquecimento à 60°C sob constante fluxo de N_{2(g)}.

TABELA 1. MASSA DOS FILMES UTILIZADOS NAS CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

FILME	MASSA (g)	FILME	MASSA (g)	FILME	MASSA (g)
PANI-1-3	$3,19 \times 10^{-5}$	PANI-2	$4,25 \times 10^{-5}$	PANI-4	$3,03 \times 10^{-5}$
BP-PANI-1	$1,19 \times 10^{-5}$	BP-PANI-2	$2,75 \times 10^{-5}$	BP-PANI-4	$2,78 \times 10^{-5}$
BP-PANI-3	$2,25 \times 10^{-5}$				

FONTE: O autor (2020).

As medidas de voltametria cíclica (VC) foram realizadas à 10 mV s^{-1} , no intervalo de potencial de -0,2 a 0,6 V (vs Ag/AgCl). A estabilidade voltamétrica dos filmes foi verificada por 200 ciclagens na presença e na ausência de atmosfera inerte. Para realizar as medidas sob fluxo de gás inerte, uma mangueira com saída de $\text{N}_{2(g)}$ foi acoplada à cela eletroquímica, de modo a manter a atmosfera sem a presença de $\text{O}_{2(g)}$ durante todo o período de análise.

Para as medidas de carga e descarga (CD), diferentes densidades de correntes, baseadas na massa dos filmes, foram aplicadas e estão apresentada na **TABELA 2**.

TABELA 2. VALORES DE DENSIDADE DE CORRENTE UTILIZADAS NAS MEDIDAS DE CD.

DE CORRENTE (A g ⁻¹)	CORRENTE APLICADA (A)						
	PANI-1-3	BP- PANI-1	BP- PANI-3	PANI-2	BP- PANI-2	PANI-4	BP- PANI-4
0,5	$1,60 \times 10^{-5}$	$5,95 \times 10^{-5}$	$1,13 \times 10^{-5}$	$2,13 \times 10^{-5}$	$1,38 \times 10^{-5}$	$1,52 \times 10^{-5}$	$1,39 \times 10^{-5}$
1	$3,19 \times 10^{-5}$	$1,19 \times 10^{-5}$	$2,25 \times 10^{-5}$	$4,25 \times 10^{-5}$	$2,75 \times 10^{-5}$	$3,03 \times 10^{-5}$	$2,78 \times 10^{-5}$
1,5	$4,79 \times 10^{-5}$	$1,79 \times 10^{-5}$	$3,38 \times 10^{-5}$	$6,38 \times 10^{-5}$	$4,13 \times 10^{-5}$	$4,55 \times 10^{-5}$	$4,17 \times 10^{-5}$
2	$6,38 \times 10^{-5}$	$2,38 \times 10^{-5}$	$4,50 \times 10^{-5}$	$8,50 \times 10^{-5}$	$5,50 \times 10^{-5}$	$6,06 \times 10^{-5}$	$5,56 \times 10^{-5}$
2,5	$7,98 \times 10^{-5}$	$2,98 \times 10^{-5}$	$5,63 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^{-4}$	$6,88 \times 10^{-5}$	$7,58 \times 10^{-5}$	$6,95 \times 10^{-5}$
3	$9,57 \times 10^{-5}$	$3,57 \times 10^{-5}$	$6,75 \times 10^{-5}$	$1,28 \times 10^{-4}$	$8,25 \times 10^{-5}$	$9,09 \times 10^{-5}$	$8,34 \times 10^{-5}$

FONTE: O autor (2020).

As capacidades específicas (C) dos materiais foram calculadas a partir das curvas de CD e da **Equação 1** apresentada abaixo:

$$C = \frac{I \times t}{m} \quad \text{Equação 1}$$

Onde I é a corrente aplicada, em A, t é o tempo de descarga em horas e C é o valor dado em A×h. A normalização dos valores ocorre pela massa (g), levando a

valores finais dados em $A \times h \times g^{-1}$. Tanto as medidas em diferentes densidades de corrente, quanto a estabilidade (50 ciclos a $0,5 A g^{-1}$) foram realizadas no intervalo de potencial de 0,0 a 0,6 V.

Após as medidas eletroquímicas de estabilidade, os filmes foram caracterizados e seguiram os seguintes procedimentos:

(i) espectroscopia Raman e MEV. Os substratos contendo os filmes utilizados nas medidas eletroquímicas foram secos à $70^{\circ}C$ por 1 hora em estufa à vácuo e levados para as respectivas análises;

(ii) DRX. Os substratos contendo os filmes usados foram lavados com água deionizada, para evitar a interferência de NaCl adsorvido. Em seguida, foram também secos, como descrito no item (i).

Por fim, as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas na faixa de frequência de 0,01 Hz a 10 kHz, aplicando-se potencial fixo de 0,4 V, com uma amplitude de sinal de 10 mV.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira parte desta seção (3.1) será dedicada à caracterização do **BP** esfoliado em acetonitrila. É importante ressaltar aqui que alguns estudos preliminares de esfoliação foram realizados com outros solventes, como água, dimetilsulfóxido (DMSO) e diclorobenzeno, entretanto diversos problemas nas etapas posteriores acabaram impedindo a continuidade do trabalho. Apesar de ser possível obter dispersões de **BP** nesses solventes, a polimerização da anilina foi dificultada nesses ambientes, não havendo a formação dos compósitos e sim a degradação do **BP**. Por isso, apenas os resultados com acetonitrila serão discutidos. Nesse sentido, é importante lembrar que foram obtidas duas amostras, nomeadas **BP-1** e **BP-2** para as dispersões de 5 e 10h, respectivamente, como ilustrado no **ESQUEMA 1**.

ESQUEMA 1. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS DISPERSÕES OBTIDAS.



FONTE: O autor (2020).

As etapas seguintes apresentadas nesta seção envolvem a síntese e caracterização dos compósitos (3.2), seguida do estudo de estabilidade dos materiais (3.3) e, por fim, a caracterização eletroquímica (3.4) e o estudo visando o potencial para aplicação em eletrodos de baterias aquosas (3.5).

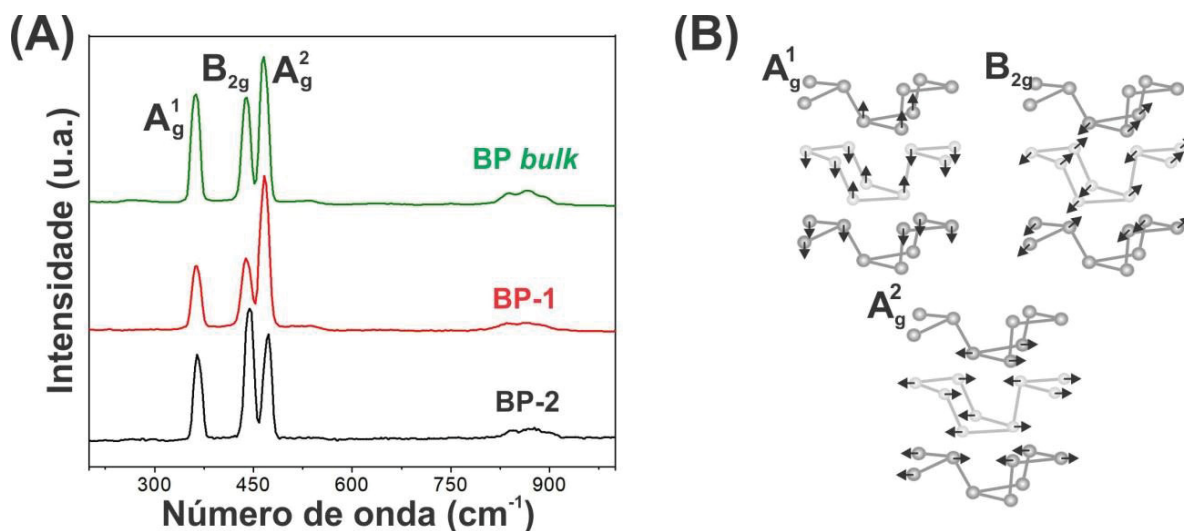
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO BP DISPERSO EM ACETONITRILA

Entre as etapas essenciais de caracterização de materiais 2D e seus derivados está a espectroscopia Raman:^[180] técnica rápida, não destrutiva e que pode fornecer informações tanto estruturais quanto eletrônicas dos materiais.^[181] A **FIGURA 21** apresenta os espectros Raman das amostras de **BP bulk** sólido e das dispersões

BP-1 (5h) e **BP-2** (10h) gotejadas e secas sobre substratos de vidro, juntamente com a representação dos modos vibracionais dos átomos de fósforo na estrutura.

A partir da **FIGURA 21A** notamos a presença de bandas centradas em aproximadamente 363 cm^{-1} , 440 cm^{-1} e 468 cm^{-1} , correspondentes a vibrações da rede do material, e atribuídas respectivamente aos modos ativos A_g^1 , B_{2g} e A_g^2 , característicos do **BP**. O esquema na **FIGURA 21B** indica a vibração dos átomos de fósforo nesses diferentes modos. Enquanto B_{2g} e A_g^2 apresentam-se como modos de vibração no plano, o modo A_g^1 se refere a vibração dos átomos fora do plano.^[46] Além disso, é possível observar a presença de bandas entre 800 e 950 cm^{-1} referentes ao espectro de segunda ordem do material.^[182] A partir dos espectros Raman apresentados, é fácil verificar o reflexo da anisotropia do **BP**, como relatado na introdução desse trabalho. Como resultado da variação do ângulo relativo entre a polarização do laser incidente e a orientação do cristal, os três modos de vibração identificados variam em intensidade.^[52]

FIGURA 21. (A) ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS CONTROLE DE BP *BULK*, BP-1 (5h DE ESFOLIAÇÃO) E BP-2 (10h DE ESFOLIAÇÃO) ($\lambda = 532\text{ nm}$) E (B) RESPECTIVOS MODOS VIBRACIONAIS DOS ÁTOMOS DE FÓSFORO.



FONTE: O autor (2020).

Diversos trabalhos têm relatado que a posição dessas principais bandas pode estar relacionada à espessura do **BP**, deslocando-se para maiores valores de número de onda quando há uma redução na espessura do material.^[89, 183] Acredita-se que o indicador mais sensível à essa identificação é o modo A_g^2 .^[89] Dessa forma, utilizamos

a técnica de mapeamento Raman, baseando-se na banda referente ao modo A_g^2 , para buscar informações sobre a esfoliação do material.

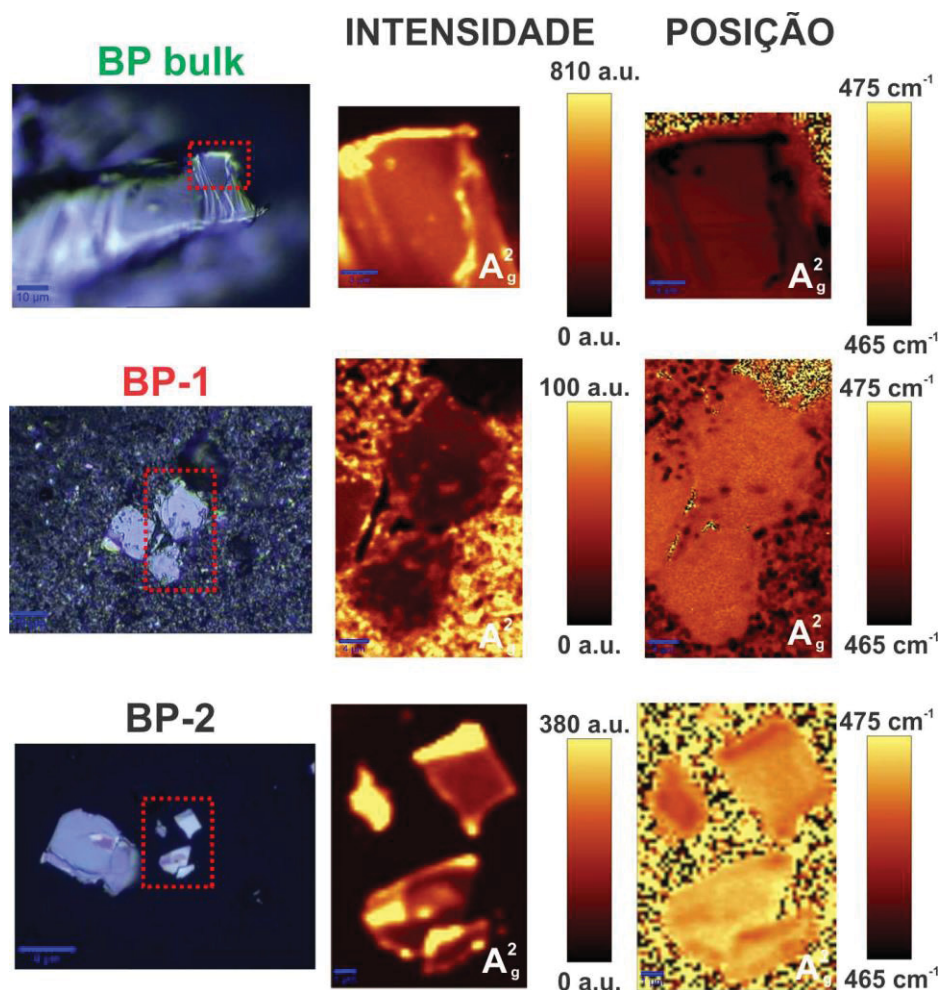
O mapeamento Raman é uma técnica com elevada especificidade, que fornece informações químicas acopladas a informações espaciais. Durante a medida, espectro completo é adquirido em cada ponto da amostra e, em seguida, as informações são convertidas para gerar imagens de cores falsas, que dá evidências estruturais e químicas altamente precisas.^[184]

Os resultados obtidos estão apresentados na **FIGURA 22**, que exhibe a primeira coluna de imagens óticas dos materiais *bulk* e esfoliados com 5h e 10h, com regiões destacadas em vermelho indicando onde os mapeamentos de intensidade (segunda coluna) e posição (terceira coluna) dos modos A_g^2 do **BP** foram realizados. Para garantir a confiabilidade dessa análise, foram tomados cuidados com relação à calibração do equipamento e potência do laser, de modo a utilizar as mesmas condições para todas as medidas. Além disso, os mapas foram tratados seguindo os mesmos critérios, através do próprio *software* do equipamento.

A partir das imagens de mapeamento da intensidade da banda apresentadas na primeira coluna da **FIGURA 22**, confirmamos a natureza do **BP**, sendo possível identificar a localização exata do material na amostra mapeada. Nesse caso, os diferentes contrastes de cor observados, que indicam as diferentes intensidades da banda mapeada, estão novamente relacionados à anisotropia do material.

Para ser possível a comparação entre as amostras, todas as escalas foram ajustadas de modo a possuir o mesmo mínimo e máximo. Sendo assim, as cores mais claras indicam a posição da banda A_g^2 em valores maiores de número de onda, mais próximos de 475 cm^{-1} , e as mais escuras indicam a posição da banda em menores valores de onda, mais próximos de 465 cm^{-1} . Observa-se que, à medida que se vai do *bulk* para a amostra com mais tempo de esfoliação, a coloração torna-se mais clara, indicando o deslocamento da banda A_g^2 para maiores energias. Como discutido anteriormente, esse tipo de deslocamento caracteriza a obtenção de *flakes* menos espessos, evidenciando a ocorrência de esfoliação do material com o tempo de ultrassom.

FIGURA 22. IMAGENS ÓTICAS, JUNTAMENTE COM OS MAPEAMENTOS RAMAN DA INTENSIDADE E POSIÇÃO DA BANDA A_g^2 DO BP DAS AMOSTRAS BP *BULK*, BP-1 E BP-2.

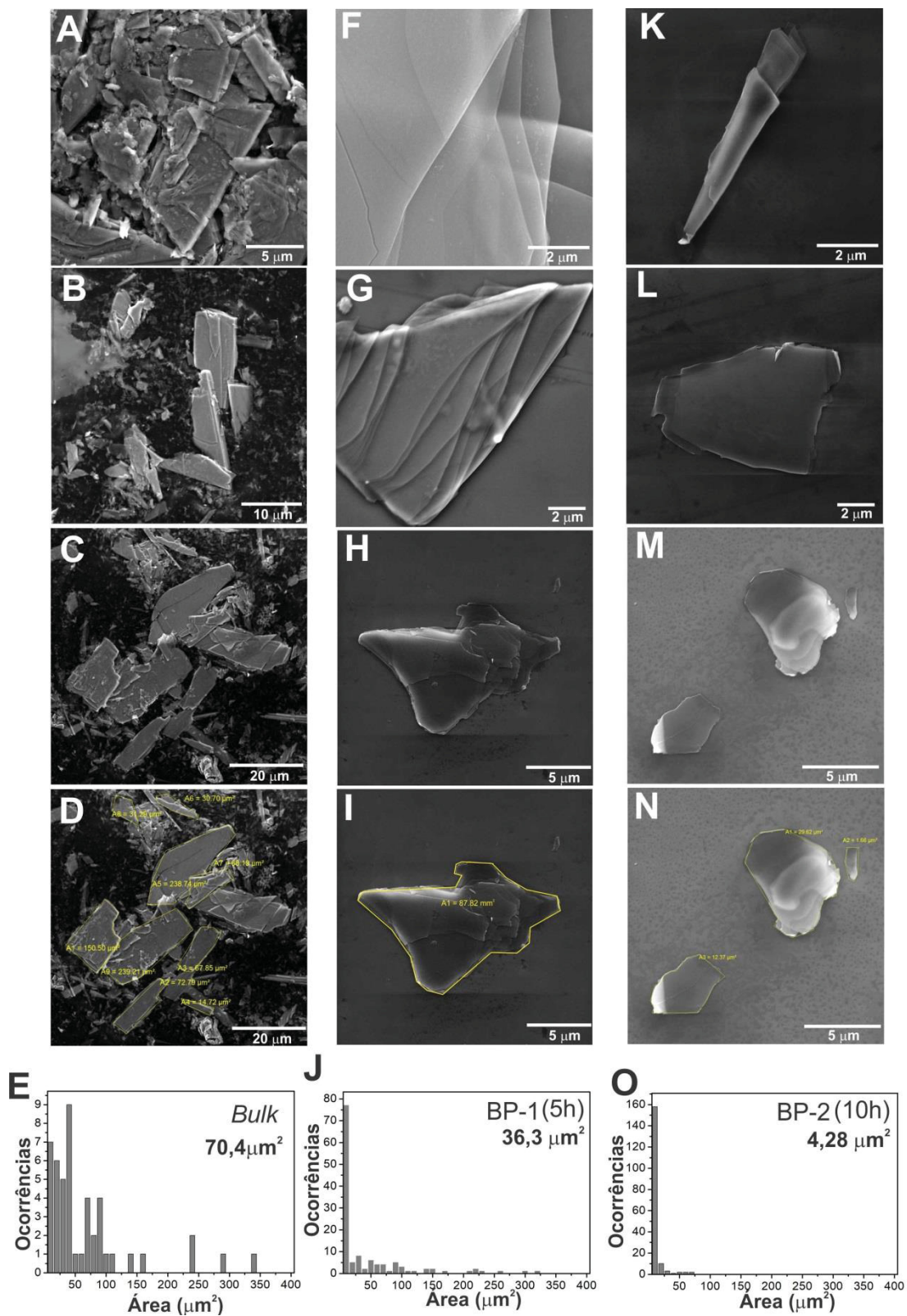


FONTE: O autor (2019).

Essas amostras foram caracterizadas também por MEV e as imagens estão apresentadas na **FIGURA 23**, que evidenciam uma amostra granular, com *flakes* aglomerados, característicos do **BP bulk** (**FIGURA 23A-D**). As demais imagens, em geral, confirmam a obtenção de **BP** esfoliado para as amostras **BP-1** (**FIGURA 23F-I**) e **BP-2** (**FIGURA 23K-N**).

Ao comparar as amostras obtidas com 5 e 10h de dispersão, observa-se que o **BP-1** apresenta *flakes* mais espessos, se comparado ao **BP-2**, sendo possível observar as várias camadas bem definidas, corroborando com os dados dos mapeamentos Raman (**FIGURA 22**). Além disso, há diferenças visíveis entre os tamanhos laterais das amostras esfoliadas em diferentes condições: verifica-se que a amostra **BP-2** que passou por mais tempo de esfoliação, apresenta *flakes* mais fragmentados que da amostra **BP-1**.

FIGURA 23. IMAGENS MEV DO (A-D) BP *BULK* (PÓ) E DAS DISPERSÕES (F-I) BP-1 E (K-N) BP-2 SECAS EM SUBSTRATO DE Si/SiO₂. A ÚLTIMA FILA APRESENTA OS HISTOGRAMAS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DOS *FLAKES* DE (E) BP *BULK*, (J) BP-1 E (O) BP-2.



FONTE: O autor (2020).

A confirmação das observações descritas foi obtida através de um estudo sistemático da distribuição de tamanho das folhas a partir do *software* disponibilizado no MEV, em que a área de aproximadamente 150 *flakes* de cada amostra foi analisada, como ilustrado na **FIGURA 23D, I, N**. A partir disso, os histogramas apresentados na **FIGURA 23E, J, O** foram obtidos.

A partir dos histogramas verificamos que, partindo do **BP bulk** e seguindo para os materiais esfoliados (**BP-1** e **BP-2**) há uma redução significativa na área dos mesmos, indo de aproximadamente 70 μm^2 para cerca de 4 μm^2 , em distribuições cada vez mais homogêneas. Isso nos mostra que os *flakes* grandes do material *bulk* foram separados e fraturados, dividindo as folhas em pedaços menores e mais uniformes.

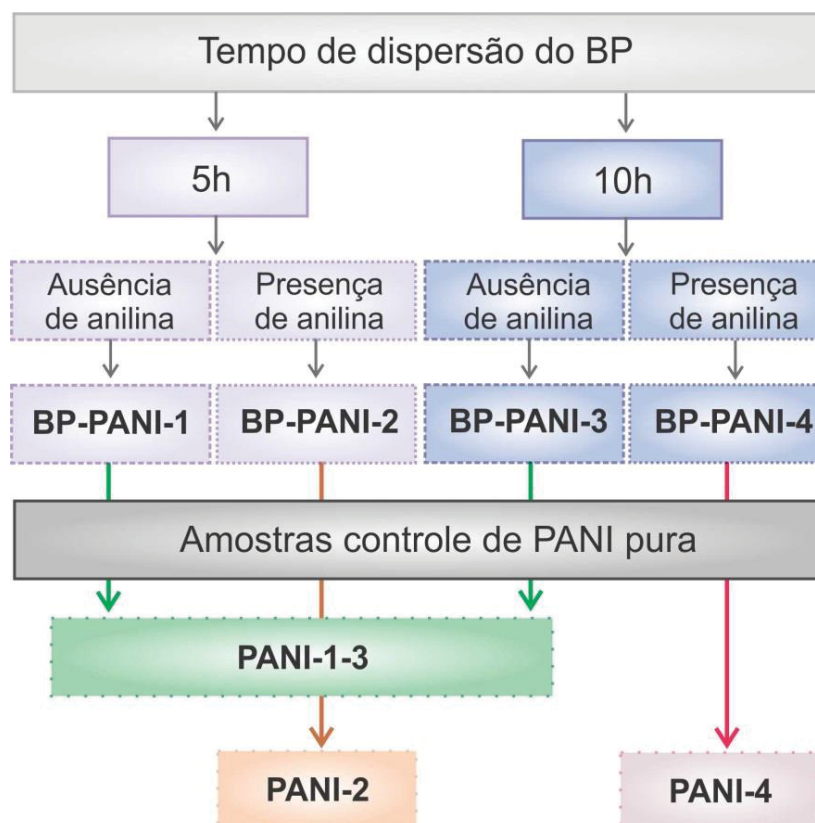
Caracterizações por IV também foram realizadas para essas amostras, e serão apresentadas e discutidas juntamente com os compósitos, na próxima seção.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os compósitos sintetizados foram obtidos a partir das dispersões estudadas na seção anterior e os resultados apresentados nessa e nas seguintes seções apresentarão esses materiais em comparação com as amostras controle pertinentes. O **ESQUEMA 2** sumariza o processo de obtenção desse grupo de amostras.

Vale lembrar que o **BP-PANI-1** e **BP-PANI-3** foram obtidos com as dispersões de 5 e 10h, respectivamente, na ausência de anilina, enquanto que para a síntese do **BP-PANI-2** e **BP-PANI-4**, o **BP** dispersou durante 5h e 10h, respectivamente, na presença de anilina. É importante ressaltar também que as amostras controle de **PANI** foram obtidas de forma análoga à dos compósitos, entretanto sem a presença do **BP**. Isso significa dizer que as amostras de **PANI** pura referentes às amostras **BP-PANI-2** e **BP-PANI-4** foram obtidas a partir da sonicação da anilina em acetonitrila (banho de ultrassom) antes do início da polimerização, levando às amostras **PANI-2** e **PANI-4**. Para as amostras **BP-PANI-1** e **BP-PANI-3**, entretanto, esse processo não foi necessário e, nesse caso, a mesma amostra controle representa os dois compósitos, sendo chamada de **PANI-1-3**.

ESQUEMA 2. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS COMPÓSITOS E AMOSTRAS CONTROLE DE PANI OBTIDOS.



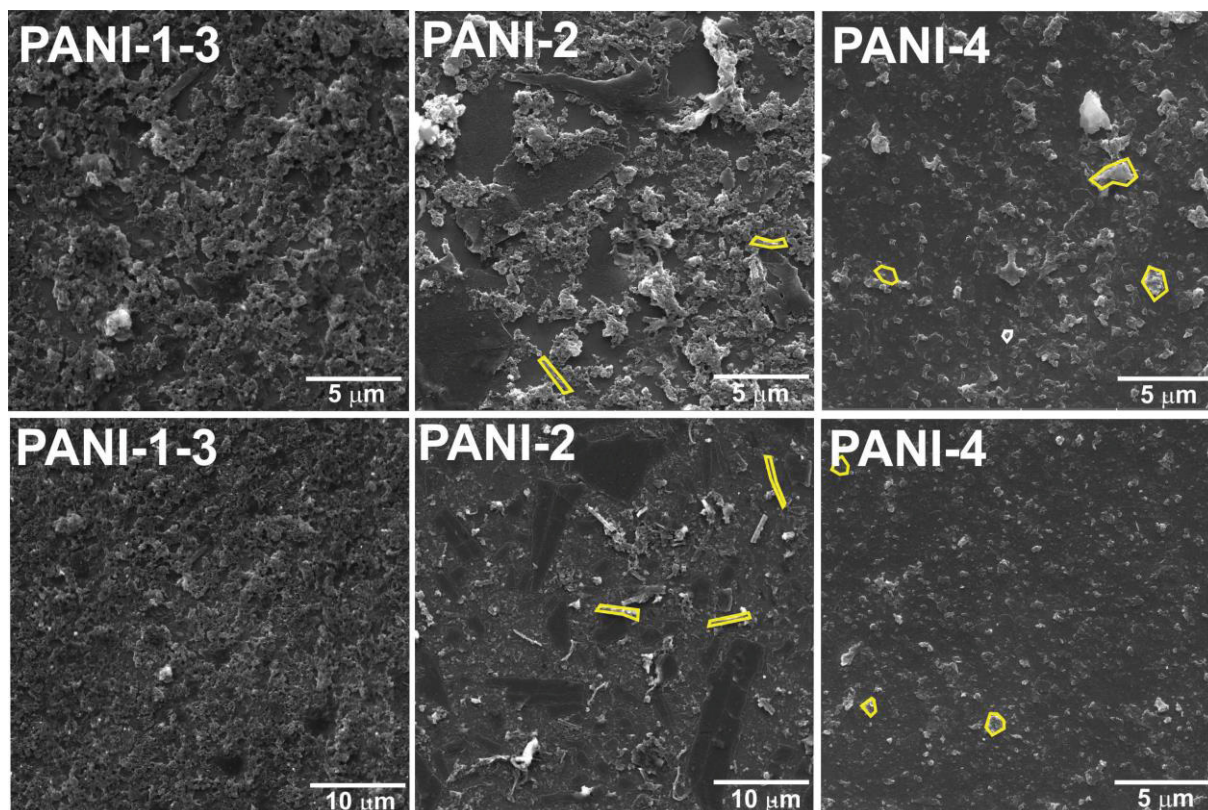
FONTE: O autor (2020).

A primeira análise dos materiais foi feita por MEV/EDS, utilizando substrato de Si/SiO₂ para depositar os filmes, e os resultados obtidos estão apresentados a seguir. Inicialmente, apresentamos as imagens de MEV das amostras controle de **PANI** pura, demonstradas na **FIGURA 24**.

O tamanho das cadeias poliméricas e como elas vão se organizar no filme são fatores profundamente dependentes da metodologia adotada para produzir a **PANI**. Apesar da síntese desse polímero ser extremamente simples, o seu crescimento, muitas vezes desordenado, torna complexa a análise de suas características morfológicas. De maneira geral, a partir da **FIGURA 24** verificamos que a estrutura das três amostras é irregular. Entretanto, algumas diferenças interessantes podem ser observadas. O filme **PANI-1-3**, em que a anilina não sofreu o processo prévio de sonicação, apresenta majoritariamente cadeias aglomeradas e distribuídas de forma bem homogênea pelo filme. Quando o monômero passou pelo processo, entretanto, notamos o aparecimento de diferentes estruturas dispersas pelo material, como em fibras, presentes na amostra **PANI-2**. Já o filme obtido a partir da anilina que passou

por um maior tempo de processamento no ultrassom, **PANI-4**, uma maior quantidade de partículas granulares pode ser observada. Algumas dessas estruturas foram identificadas em amarelo na **FIGURA 24** para melhor visualização.

FIGURA 24. IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS CONTROLE PANI1-3, PANI-2 E PANI-4.



FONTE: O autor (2020).

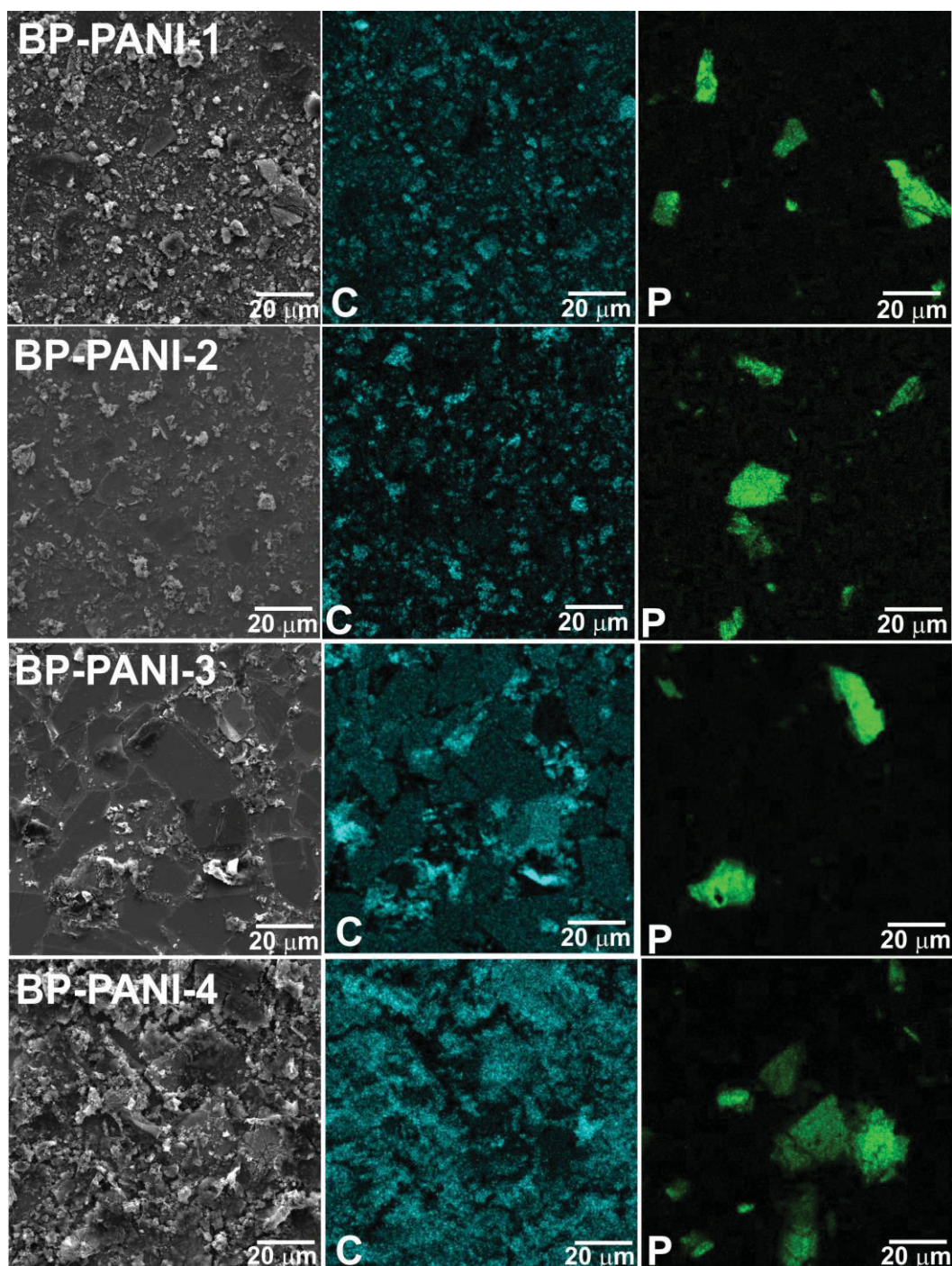
Acreditamos que, no caso das sínteses de **PANI-2** e **PANI-4**, o processo prévio de sonicação do monômero pode ter levado à formação de derivados da anilina, como espécies radiculares, influenciando as características finais da **PANI** formada, tais como massa molar e tamanho das cadeias,^[185] e assim favorecendo as diferentes morfologias observadas na **FIGURA 24**. A síntese da amostra **PANI-1-3**, entretanto, resultou na formação de um filme mais uniforme, de cadeias aparentemente mais longas e contínuas pois nesse caso o monômero não sofreu tratamento algum antes da polimerização.

Filmes com partículas poliméricas menores, como verificado no filme **PANI-4**, podem ser afetados com relação às suas propriedades, principalmente no que diz respeito à condutividade do material final. Entretanto, partículas granulares podem

significar dopagens mais eficazes, melhores graus de cristalinidade e até mesmo interações inter- ou intra-cadeia mais fortalecidas.^[186]

Após compreender a morfologia dos filmes de polímero puro, relatamos a caracterização dos compósitos **BP-PANI**. A **FIGURA 25** apresenta as imagens de MEV dos compósitos em baixa magnificação e seus respectivos mapeamentos EDS.

FIGURA 25. IMAGENS MEV DE BAIXA MAGNIFICAÇÃO E MAPAS ELEMENTARES DO FILMES BP-PANI-1, BP-PANI-2, BP-PANI-3 E BP-PANI-4.



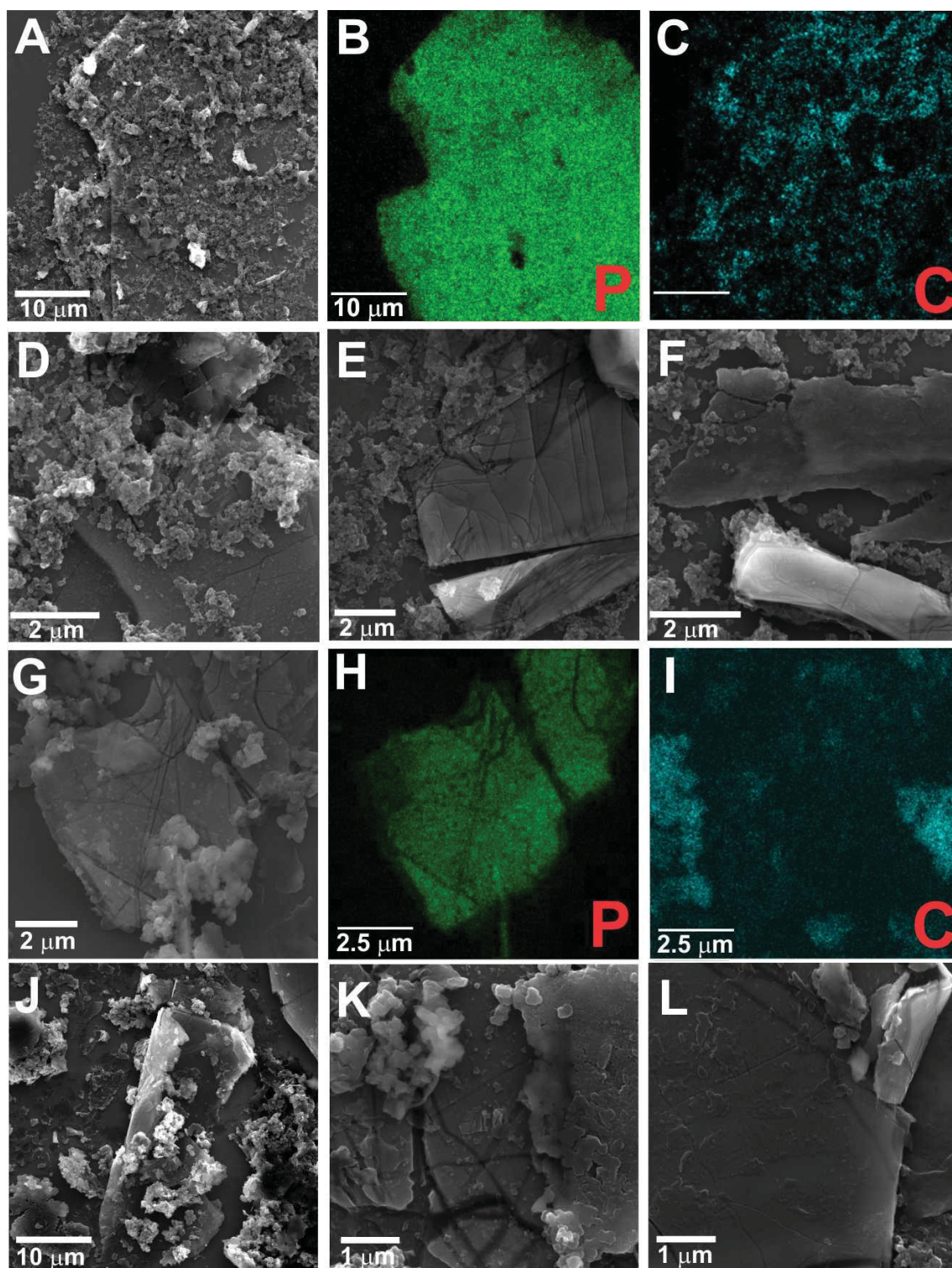
FONTE: O autor (2020).

As imagens obtidas em baixa magnificação nos mostram uma visão geral das amostras. É fácil notar que os filmes em geral são uniformes e recobrem toda a superfície do substrato. Os mapeamentos EDS, além de confirmarem a natureza das amostras a partir da identificação dos átomos de fósforo e carbono, auxiliam a identificar a presença do **BP** distribuído pelos filmes. Em muitos casos, é difícil identificar os *flakes* simplesmente pelas imagens de elétrons secundários, uma vez que eles se encontram escondidos em meio à matriz polimérica. Sendo assim, os mapas elementares tornam-se imprescindíveis na caracterização desses materiais.

As **FIGURA 26** e **FIGURA 27** apresentam imagens de microscopia, agora em maiores magnificações, juntamente com os mapeamentos EDS dos compósitos. A apresentação dos compósitos foi dividida em duas figuras para melhor visualização, entretanto a discussão será realizada concomitantemente. A **FIGURA 26** apresenta os compósitos resultantes da dispersão de 5h, enquanto a **FIGURA 27** mostra os materiais resultantes da dispersão 10h.

Os mapas elementares mostraram novamente a presença de fósforo e carbono recobrendo as porções analisadas, sendo possível identificar em mais detalhes o grau de recobrimento do **BP** pelo polímero. Em geral, aliando os mapeamentos de EDS às micrografias, verificamos tanto regiões onde o **BP** está parcial quanto completamente recoberto pelo polímero, ou até mesmo onde os *flakes* de **BP** e as porções de **PANI** estão isolados. Essa diversidade pôde, em geral, ser observada para as amostras **BP-PANI-1 (FIGURA 26A-F)**, **BP-PANI-2 (FIGURA 26G-L)** e **BP-PANI-3 (FIGURA 27A-F.)** O filme **BP-PANI-4**, entretanto, se destaca frente os demais por apresentar regiões majoritariamente recobertas pela **PANI**. De fato, em algumas situações é até difícil encontrar o **BP** em meio à matriz polimérica (**FIGURA 27G-M**).

FIGURA 26. IMAGENS MEV E MAPAS ELEMENTARES DO FÓSFORO E CARBONO DOS FILMES (A-F) BP-PANI-1 E (G-L) BP-PANI-2.



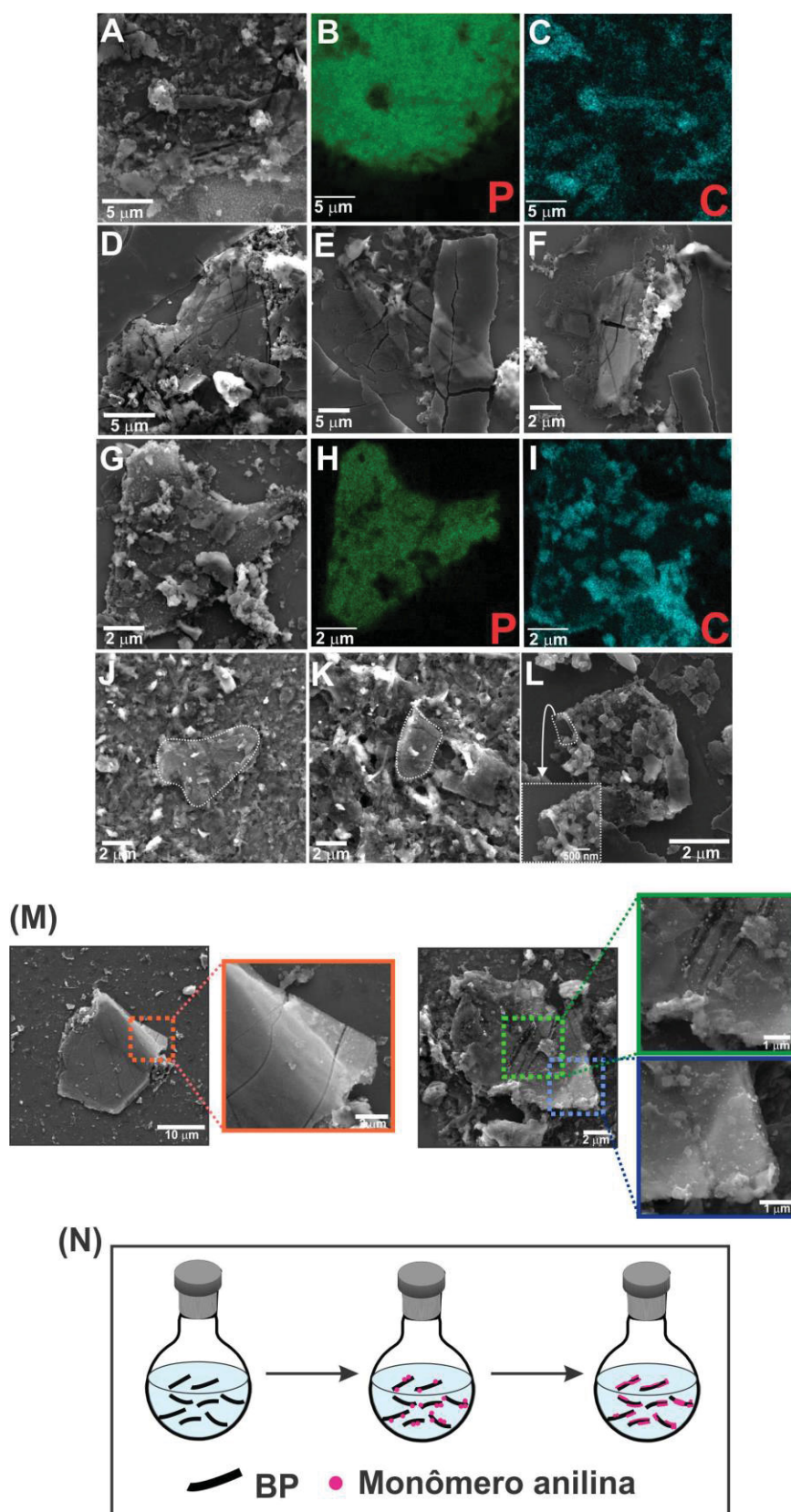
FONTE: O autor (2020).

É importante lembrar que, nesse caso, o compósito foi obtido a partir da dispersão do **BP** na presença de anilina (10h), nos levando a considerar alguns fatores. Primeiramente, como discutido na seção 3.1, a dispersão de **BP** obtida com 10h de esfoliação resulta em *flakes* menos espessos e mais fragmentados, sendo assim esperado que as folhas de **BP** nesse caso estivessem mais expostas e, conseqüentemente, mais disponíveis para interagir com o polímero. Em seguida, consideramos que, possivelmente, o longo tempo de sonicação dos dois materiais juntos possibilitou que o monômero interagisse de forma mais íntima com os *flakes*. Além disso, as cadeias menores e granulares, observadas na **PANI-4 (FIGURA 24)**, podem interagir de forma mais efetiva com o material, levando a um melhor recobrimento do **BP**.

De fato, a partir de uma busca mais detalhada no microscópio de varredura, encontramos alguns indícios de maior interação entre os materiais nesse compósito, similar ao já observado em compósitos de **PANI** com outros materiais, como NTC e grafeno.^[174, 176] As imagens na **FIGURA 27M** mostram algumas regiões do **BP-PANI-4** em mais detalhes e, comparando-as com as imagens do **BP-PANI-1 (FIGURA 26D-F)**, por exemplo, observamos algumas diferenças com relação a superfície do **BP**: enquanto na amostra **BP-PANI-1** (5h de sonicação, sem anilina) o **BP** encontra-se mais liso, muito similar ao **BP** puro, a amostra **BP-PANI-4** apresenta regiões mais rugosas, podendo indicar essa maior interação entre os dois componentes.

Acredita-se que, em geral, a **PANI** se forma a partir da competição entre dois tipos de crescimento: (i) o crescimento direcional e homogêneo, a partir de centros de nucleação formados pelas moléculas de monômero presentes, que resulta em fibras; e (ii) o crescimento secundário, heterogêneo, que ocorre de forma descontrolada a partir de outros centros de nucleação, como as próprias paredes das fibras do polímero, outras partículas disponíveis no meio ou até mesmo na superfície do reator.^[154, 187] Sendo assim, o crescimento secundário poderia ser favorecido nesse caso, em que o **BP** disperso funcionaria como um centro de nucleação heterogênea para o crescimento do polímero. Observações similares foram realizadas em trabalhos prévios do grupo com a anilina sendo polimerizada na presença de nanopartículas de prata^[188, 189], TiO₂^[190, 191] e NTC^[174, 192]. A **FIGURA 27N** ilustra o processo pelo qual o crescimento do polímero pode estar baseado nesse caso.

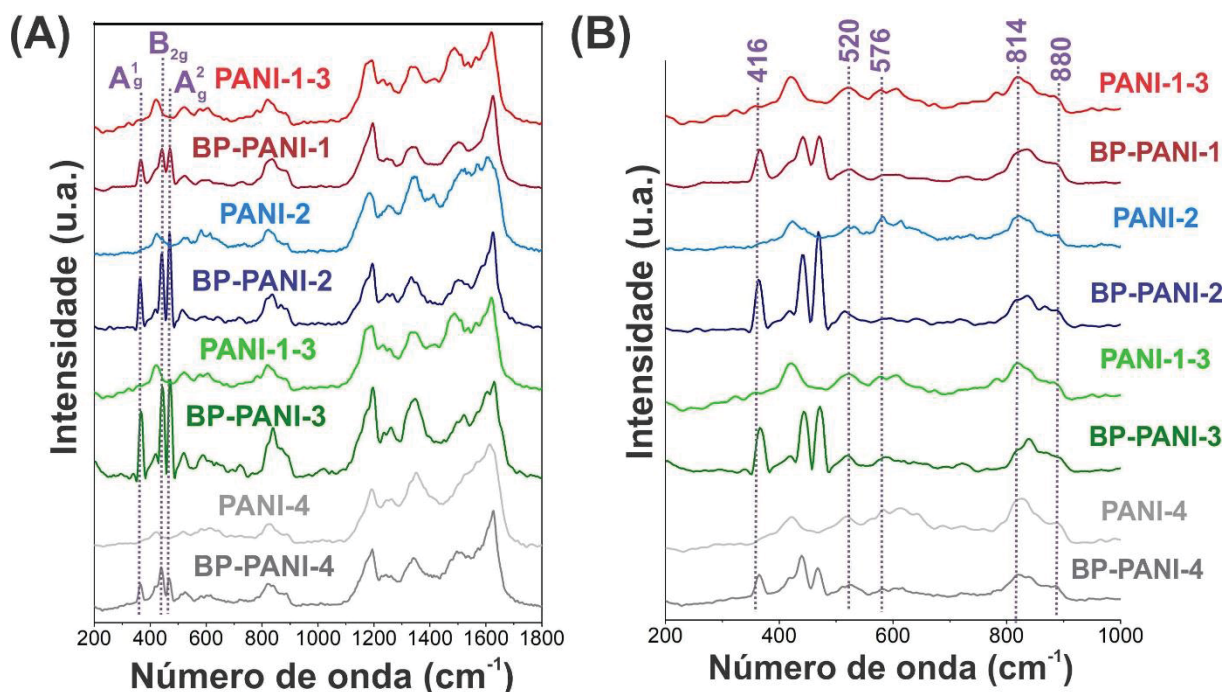
FIGURA 27. IMAGENS MEV E MAPAS ELEMENTARES DO FÓSFORO E CARBONO DOS FILMES (A-F) BP-PANI-1 E (G-M) BP-PANI-2 E (N) ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA MOSTRANDO O POSSÍVEL MODO DE CRESCIMENTO DA PANI QUANDO O BP É DISPERSO NA PRESENÇA DO MONÔMERO.



FONTE: O autor (2020).

Visando estudar mais a fundo as evidências discutidas a partir das imagens de MEV dos materiais, as amostras foram caracterizadas por espectroscopia Raman e no IV e estão apresentados a seguir. A **FIGURA 28** apresenta os espectros dos compósitos juntamente com as suas respectivas amostras controle de **PANI**. Os espectros de **BP** puro não serão apresentados em conjunto, pois não apresentam informações relevantes para comparação.

FIGURA 28. ESPECTROS RAMAN ($\lambda = 532$ nm) DOS FILMES COMPÓSITOS E DAS RESPECTIVAS AMOSTRAS DE PANI PURA (A) EM TODA A REGIÃO ESPECTRAL E (B) NA REGIÃO DE BAIXA FREQUÊNCIA.



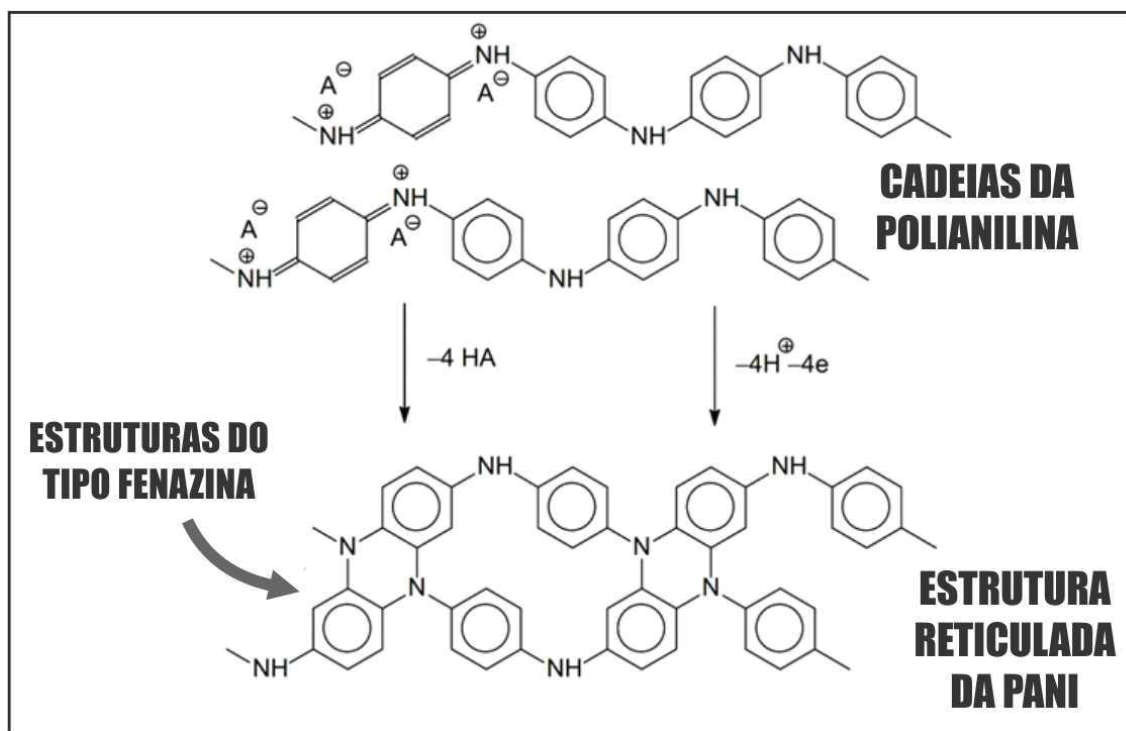
FONTE: O autor (2020).

A partir dos espectros apresentados na **FIGURA 28A**, é possível confirmar a presença do **BP** no compósito, identificando-se as bandas referentes aos modos ativos A_g^1 , B_g^2 e A_g^2 , já descritos previamente (seção 3.1). Além disso, observamos os perfis característicos do polímero na forma sal esmeraldina, tanto para os compósitos quanto para as amostras controle de **PANI**. A **TABELA A1**, apresentada no Apêndice deste trabalho, resume as bandas discutidas a seguir.

A região de baixa frequência dos espectros (**FIGURA 28B**) apresenta as bandas em aproximadamente 416 cm^{-1} e 520 cm^{-1} , referentes à deformação C-C fora do plano,^[193] 576 cm^{-1} , da vibração de unidades do tipo fenoxazina^[194] e 814 e 880

cm^{-1} , da deformação C-N-C de aminas e do anel benzenóide no plano, respectivamente.^[194, 195] Em geral, nessa região, podemos observar uma maior intensidade e melhor definição da banda centrada em 576 cm^{-1} para os espectros da **PANI** pura, quando em comparação com os espectros dos compósitos. Isso indica que essas amostras possuem um maior grau de reticulação.^[196] A reticulação é provavelmente a reação mais importante que modifica a estrutura molecular da **PANI**, ocorrendo através da reação desproporcional entre duas unidades quinóides, em que os anéis quinóides são convertidos em anéis benzenóides,^[197] como representado na **FIGURA 29**, podendo comprometer a condutividade do polímero. Nota-se, portanto, que a presença do **BP** produz uma **PANI** menos reticulada.

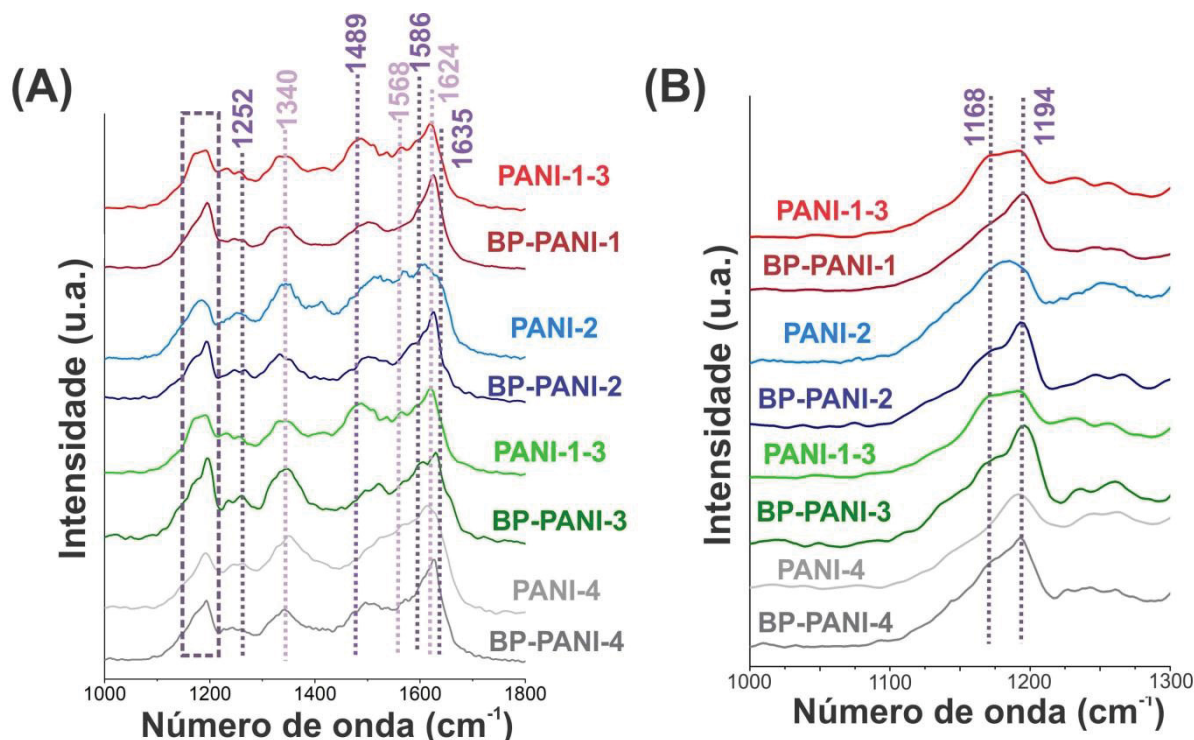
FIGURA 29. ESQUEMA DE FORMAÇÃO DA ESTRUTURA RETICULADA DA PANI.



FONTE: Adaptado de Salvatierra.^[136]

A região de alta frequência apresenta a maior quantidade de bandas do polímero, que podem ser mais bem observadas na **FIGURA 30**.

FIGURA 30. (A-B) ESPECTROS RAMAN ($\lambda = 532$ nm) DOS FILMES COMPÓSITOS E DAS RESPECTIVAS AMOSTRAS DE PANI PURA NAS REGIÕES DE ALTA FREQUÊNCIA.



FONTE: O autor (2020).

A partir da **FIGURA 30A** verificamos as bandas em aproximadamente:^[186, 194, 195, 198-200] (i) 1168 e 1194 cm^{-1} (retângulo tracejado alaranjado), correspondentes respectivamente às deformações $\beta(\text{C-H})$ em anéis quinóides e benzenóides; (ii) 1252 cm^{-1} e 1340 cm^{-1} , relacionadas aos modos $\nu(\text{C-N})$ e $\nu(\text{C}\sim\text{N}^{*+})$, em que \sim representa ligação intermediária entre simples e dupla na forma polarônica; (iii) 1413 cm^{-1} , indicando a vibração de estruturas do tipo fenazina; (iv) 1489 cm^{-1} , atribuída ao $\nu(\text{C=N})$ em unidades quinóides diimina desprotonadas; (v) 1510 cm^{-1} , relacionada ao $\nu(\text{C=N})$ em unidades quinóides protonadas (bipôlarons); (vi) 1568 cm^{-1} , do $\nu(\text{C-C})$ de estruturas intermediárias entre quinóides e benzenóides; (vii) 1586 cm^{-1} , que se deve ao $\nu(\text{C=C})$ em anéis quinóides; e (viii) 1624 cm^{-1} , referente ao $\nu(\text{C-C})$ em anéis benzenóides.

Ao compararmos os diferentes materiais notamos que, quando se vai das amostras de **PANI** para as de **BP-PANI** há um deslocamento da banda centrada em aproximadamente 1489 cm^{-1} para maiores números de onda. A banda da imina, em 1489 cm^{-1} , é característica de espectros das formas base esmeraldina e base pernigranilina. Na forma protonada, essa banda se desloca para maiores frequências,

bem como observado, indicando a formação de uma **PANI** mais condutora na presença de **BP**.^[198-200]

Outra região importante a ser analisada mais atentamente é a de 1590 a 1650 cm^{-1} . Podemos verificar que os espectros das amostras **BP-PANI** apresentam a banda em 1624 cm^{-1} bem definida, enquanto os filmes do polímero puro, em especial **PANI-2** e **PANI-4**, apresentam um alargamento evidente, indicando a presença de um ombro em aproximadamente 1635 cm^{-1} . Esse alargamento pode estar relacionado a estruturas reticuladas do tipo fenazina e oxazina, resultantes de ligações cruzadas entre cadeias paralelas do polímero.^[196] Isso indica novamente que o **BP** pode estar estabilizando o polímero e, assim, tornando-o mais resistente à reticulação.

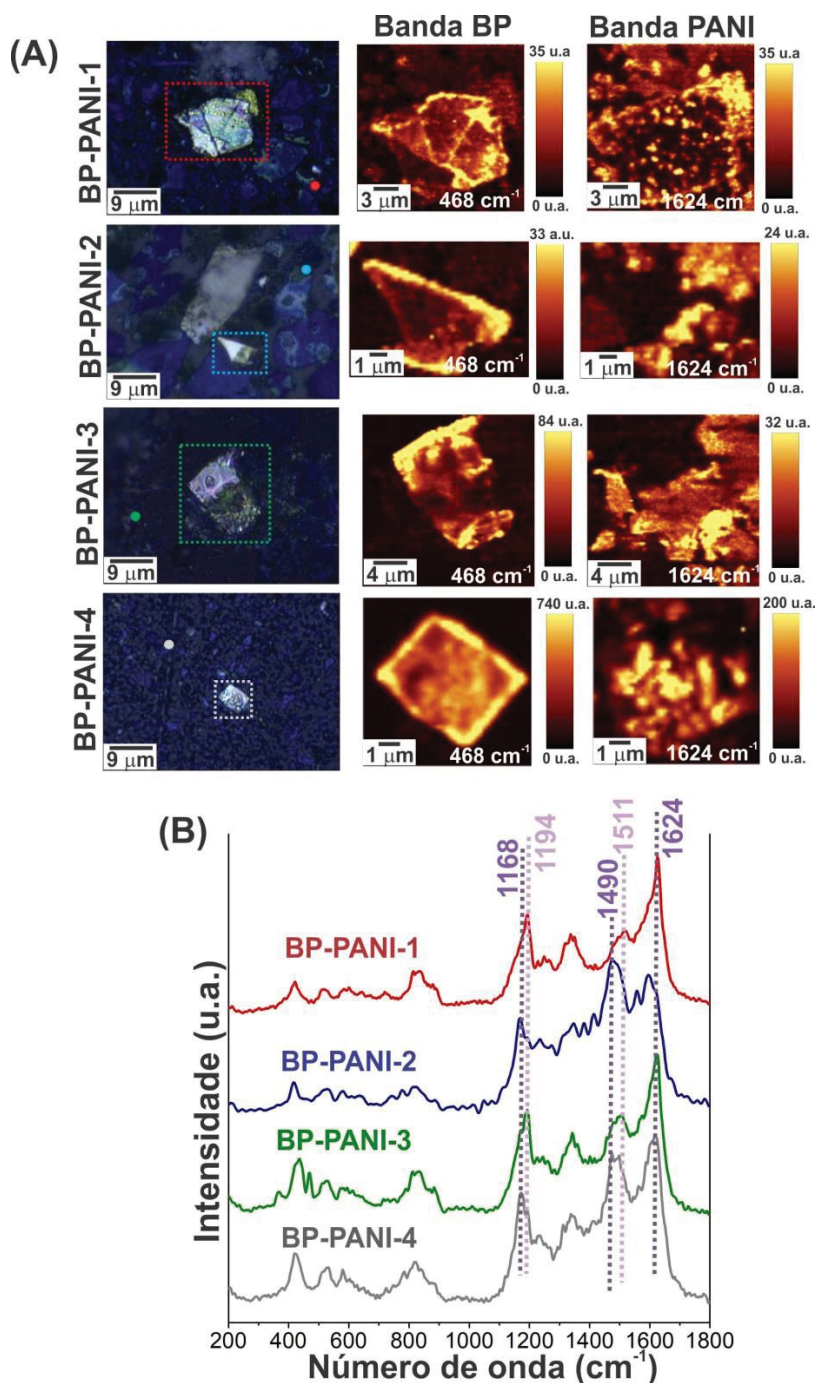
Por fim, as bandas centradas em 1168 e 1194 cm^{-1} , apresentadas em mais detalhes na **FIGURA 30B**, indicam o estado de oxidação global do polímero ou o tipo de portador presente, ou seja, pôlarons ou bipôlarons. Na forma condutora, a vibração em 1194 cm^{-1} é relativa ao retículo polarônico (anéis benzenóides) e a encontrada em 1168 cm^{-1} , refere-se à forma bipolarônica (anéis quinóides).^[198] Comparando-se os perfis exibidos, é possível notar que a banda em 1194 cm^{-1} , presente em todos os espectros, é mais proeminente e definida nas amostras dos compósitos. Isso indica que há um aumento de portadores do tipo polarônico nesses materiais se comparados ao polímero puro, mostrando que o polímero está mais condutor, e as cadeias mais alinhadas.

Os compósitos foram também caracterizados por mapeamento Raman e os resultados estão apresentados na **FIGURA 31A**. Os mapas foram obtidos para as bandas do **BP**, em 468 cm^{-1} (banda A_g^2), e da **PANI**, em 1624 cm^{-1} , e estão apresentados à direita das imagens óticas, cujas regiões analisadas foram destacadas pelos quadrados coloridos. Em geral, a partir dos mapas verificamos os diferentes contrastes de cor relacionados às diferentes intensidades da banda do **BP**, devido à anisotropia do material, como já discutido previamente (**FIGURA 22**). Além disso, podemos verificar com maior exatidão o recobrimento do **BP** pelo polímero nos *flakes* apresentados.

Até agora podemos concluir que a presença do **BP**, em contato com a **PANI**, parece induzir a um aumento de portadores do tipo polarônico nos compósitos, o que significa dizer que o polímero está mais condutor. Entretanto, é possível verificar a partir das imagens de MEV, na **FIGURA 26**, que nem todo o polímero presente nos filmes está em contato direto com os *flakes* de **BP**. Pensando nisso, analisamos

também alguns pontos das amostras de **BP-PANI** onde há somente a presença de polímero, sem contato com **BP**, para verificar se a **PANI** formada nessas regiões se comporta da mesma forma. A **FIGURA 31B** apresenta os espectros Raman dos quatro compósitos em pontos afastados de **BP**, indicados pelos pontos coloridos nas imagens óticas da **FIGURA 31A**.

FIGURA 31. (A) IMAGENS ÓTICAS DOS COMPÓSITOS, E RESPECTIVOS MAPEAMENTOS RAMAN DAS BANDAS DO BP (468 cm^{-1}) E DA PANI (1624 cm^{-1}) E (B) ESPECTROS DOS COMPÓSITOS EM REGIÕES AFASTADAS DO BP. ($\lambda = 532\text{ nm}$)



FONTE: O autor (2020).

Em geral, identificamos as mesmas bandas descritas anteriormente, e em sua maioria, características da **PANI** na sua forma sal esmeraldina. Entretanto, é possível verificar que os espectros possuem perfis diferentes se comparados aos espectros dos compósitos apresentados na **FIGURA 28A** (**PANI** em contato com **BP**). Nota-se que os espectros de **BP-PANI-1** e **BP-PANI-3** possuem os perfis similares ao apresentado na **FIGURA 31B**, mesmo sem o contato efetivo com **BP**. Comparando-os outros filmes, é possível identificar características espectrais de um polímero mais polarônico,^[195] bem como discutido anteriormente: banda mais definida em 1624 cm^{-1} e bandas centradas em aproximadamente 1510 cm^{-1} e 1195 cm^{-1} . Ou seja, para os filmes **BP-PANI-2** e **BP-PANI-4**, em regiões de **BP** recobertos por **PANI**, tem-se um polímero mais condutor, enquanto em regiões onde tem-se **PANI** isolada, essa porção polimérica é menos condutora.

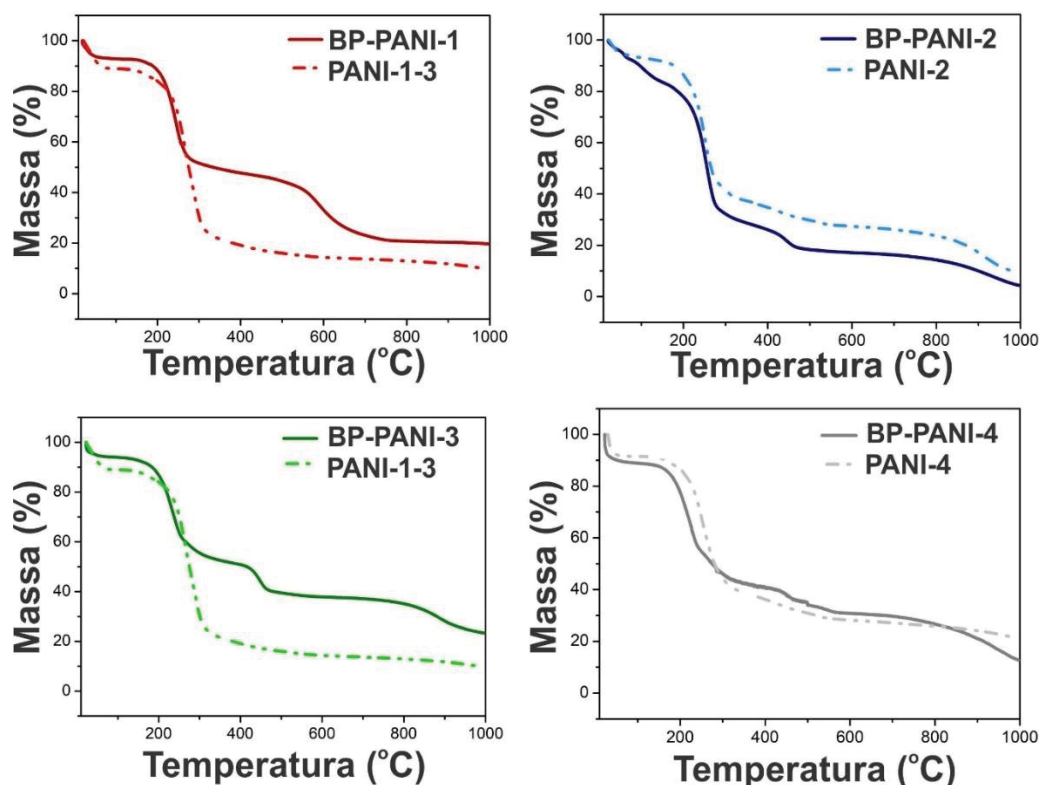
Dessa forma, concluímos que, em geral, os compósitos são formados de um polímero mais condutor e com cadeias menos reticuladas se comparados aos filmes de **PANI** pura, indicando que o **BP** tem a capacidade de estabilizar a forma mais polarônica do polímero, como já observado anteriormente com outros materiais.^[174] Entretanto, parte da sua estrutura pode ainda apresentar estruturas características de unidades bipolarônicas, bem como estruturas reticuladas como fenazina, o que pode acabar comprometendo a condutividade do material. Comparando-se apenas os espectros dos compósitos obtidos em regiões isoladas do **BP**, verificamos que os filmes **BP-PANI-1** e **BP-PANI-3** apresentaram, de fato, a maior homogeneidade com relação às características discutidas, exibindo em sua maioria propriedades de uma **PANI** condutora e com controle da reticulação. Para a formação dos filmes **BP-PANI-2** e **BP-PANI-4**, entretanto, a anilina permanece em sonicação com o **BP** para só depois ocorrer a polimerização, levando à formação de filmes mais heterogêneos.

As curvas obtidas por análise termogravimétrica (TGA) das amostras, coletadas em atmosfera inerte de $\text{N}_{2(g)}$, estão apresentadas na **FIGURA 32**. Em geral, todas as amostras apresentam uma pequena perda de massa inicial, abaixo de 160°C , associada a água adsorvida e/ou desprotonação do polímero.^[201] Ainda referente ao polímero, nota-se um comportamento geral para as três amostras de polianilina sintetizadas, caracterizado por uma perda de massa evidente entre 160 e 320°C , seguida de uma perda de massa bastante discreta acima dessa temperatura, até aproximadamente 900°C onde uma nova perda de massa é notada. Esses processos são referentes à conversão térmica da **PANI** a estruturas de carbono enriquecido com

nitrogênio, deixando resíduos.^[202, 203] As pequenas variações de faixa de temperatura e de perdas de massa observadas entre as diferentes amostras de **PANI** se devem às várias cadeias com diferentes conformações e/ou massas molares, como discutido anteriormente.

As amostras de **BP-PANI** apresentam os eventos característicos do polímero, e um evento adicional de perda de massa entre 320 e 760 °C, de acordo com a amostra, referente à degradação do **BP**.^[204] Esse evento é muito visível nas amostras nas quais a anilina foi adicionada após a exfoliação do **BP**, entre 520-760 °C na amostra **BP-PANI-1** e entre 320-520 °C na amostra **BP-PANI-3**. O fato de a degradação do **BP** ocorrer em temperaturas mais baixas na amostra **BP-PANI-3** é mais uma evidência de que o **BP**, nessa amostra (após 10 h de sonicação), encontra-se mais esfoliado, quando comparado com a amostra **BP-PANI-1** (5 h de sonicação). Com relação às amostras preparadas com a anilina, em ambas as amostras a degradação do **BP** ocorre entre 320-520 °C, mostrando que a prévia interação com a anilina ajuda também à formação de um **BP** mais esfoliado.

FIGURA 32. CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS AMOSTRAS PANI E BP-PANI EM ATMOSFERA DE N₂(g).



FONTE: O autor (2020).

A **TABELA 3** resume os detalhes das regiões de perda de massa das amostras. Considerando-se o exposto anteriormente, as razões mássicas BP/PANI podem ser estimadas para cada amostra, normalizando-se os cálculos e desconsiderando-se a perda de massa abaixo de 160 °C (água e dopantes da **PANI**). Uma condição de contorno para a realização desse cálculo consiste em se considerar que todo o **BP** foi eliminado somente nas temperaturas descritas anteriormente, e que não há nenhuma participação do **BP** no resíduo a 1000 °C. Dessa forma, os valores de porcentagem mássica de **BP** encontrados para as amostras **BP-PANI-1**, **BP-PANI-2**, **BP-PANI-3** e **BP-PANI-4** foram de 25%, 16%, 17% e 16%, respectivamente. Claramente, a maior quantidade de **BP** está presente na amostra **BP-PANI-1**.

TABELA 3. INFORMAÇÕES MAIS RELEVANTES OBTIDAS DAS ANÁLISES DE TGA.

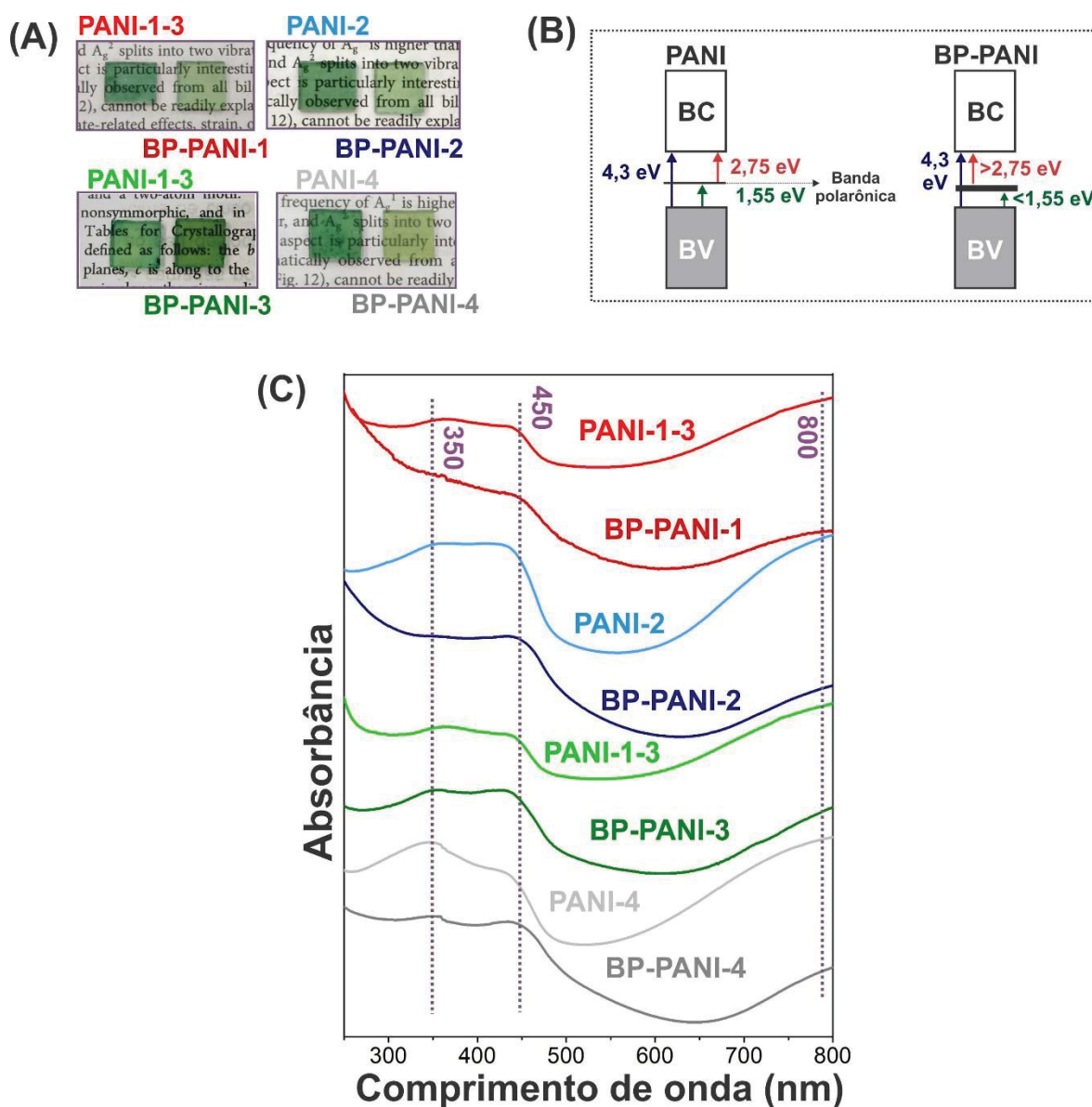
	<160°C	160-320°C	320-520°C	520-760°C	760-960°C	Resíduo
BP-PANI-1	6,8%	41%	7,4%	23,1%	-	20%
PANI-1-3	12,4%	63,4%	7,6%	-	-	13,2%
BP-PANI-3	8%	37,7%	15,5%	2,4%	14,4%%	24%
BP-PANI-2	16,7%	51,8%	12,8%	2,5%	10,2%	4,5%
PANI-2	8,5%	52,8%	10,2%	5%	19%	9,5%
BP-PANI-4	13%	42,8%	13,9%		16,3%	13%
PANI-4	8,9%	50,4%	13,8%		3%	19%

Por fim, apresentamos na **FIGURA 33** os espectros UV-Vis, juntamente com a fotografia dos filmes obtidos. A partir da **FIGURA 33A**, nota-se que os filmes formados apresentam elevada transparência e a coloração verde predominante, característica da **PANI** na sua forma condutora.

O modelo de bandas proposto para a estrutura geral dos materiais está apresentado na **FIGURA 33B**, de modo a auxiliar o entendimento sobre a discussão das características eletrônicas dos materiais. A **FIGURA 33C** apresenta os espectros UV-Vis da **PANI** pura em comparação com os compósitos **BP-PANI**, onde é possível verificar todas as bandas típicas do polímero na sua forma condutora: em 350 nm, a banda relacionada a transições da banda de valência para a banda de condução; em 450 nm, a transição da banda polarônica para a banda de condução (pôlaron $\rightarrow \pi^*$), e em ~ 800 nm, referente à transição da banda de valência para a banda polarônica ($\pi \rightarrow$ pôlaron). As bandas centradas em 450 e 800 nm são as bandas que caracterizam a forma dopada do polímero.^[205, 206]

Verifica-se nos espectros que, comparando-se os espectros de **PANI** com de **BP-PANI**, há uma redução de intensidade da banda em 800 nm em relação à banda em 450 nm, indicando seu deslocamento para maiores valores de comprimento de onda, como representado na **FIGURA 33B**. Isso indica a presença de uma maior quantidade de pôlarons deslocalizados na estrutura do polímero.

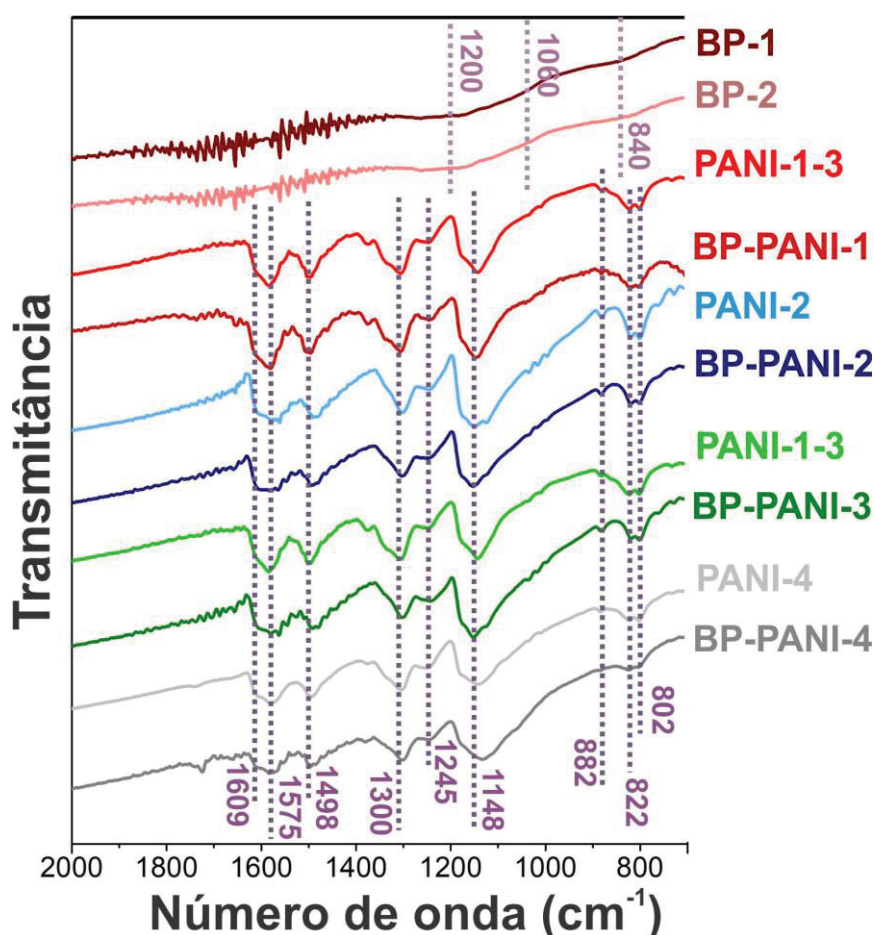
FIGURA 33. (A) FOTOGRAFIAS DE TODOS OS FILMES OBTIDOS DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO DE VIDRO, (B) MODELOS DE BANDAS INDICANDO A ALTERAÇÃO DAS BANDAS NOS COMPOSTOS EM COMPARAÇÃO COM A PANI PURA E (C) ESPECTROS UV-Vis DOS FILMES DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO DE QUARTZO.



Pôlarons mais deslocalizados são encontrados em polianilinas com dopagem secundária, que possuem cadeias mais estendidas e menos torcidas.^[205, 207] O reflexo disso se manifesta principalmente nas propriedades óticas do polímero, através da redução e deslocamento da banda π -pôlaron.^[205, 207] Nesse sentido, os compósitos **BP-PANI** parecem sofrer um efeito de aumento da população nas bandas polarônicas, corroborando com os dados de espectroscopia Raman.

A **FIGURA 34** apresenta os espectros IV dos materiais, incluindo as amostras controle de **BP** e **PANI** puros.

FIGURA 34. ESPECTROS IV DOS FILMES COMPÓSITOS E DAS AMOSTRAS CONTROLE DE PANI E BP PUROS, DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO DE JANELA DE ZnSe.



FONTE: O autor (2020).

A partir dos espectros observados para **BP-1** e **BP-2**, verificamos que não há diferenças consideráveis entre eles, sendo possível identificar a presença de algumas bandas em muito baixa intensidade, referentes a modos de estiramento e deformação

resultantes do processo de oxidação do fósforo:^[199, 208] (i) $\nu(\text{P-O})$ em aproximadamente 1200 cm^{-1} ; (ii) $\beta(\text{P-OH})$ em 1060 cm^{-1} ; e (iii) $\nu(\text{P-O-P})$ em 840 cm^{-1} . De fato, a coexistência desses modos de vibração no **BP** já foi relatada na literatura^[89, 209] e pode evidenciar o início da degradação do **BP** resultando na formação de espécies P_xO_y . Esses resultados evidenciam que o material inicia o processo de deterioração mesmo passando pela esfoliação em atmosfera inerte, com solvente desareado, e secagem em estufa à vácuo, confirmando a natureza altamente instável do mesmo.

Os espectros IV apresentados para as amostras de **PANI** pura e dos compósitos **BP-PANI** apresentam as bandas características do sal esmeraldina, e estão sumarizadas na **TABELA A2**, do Apêndice. A banda centrada em 1609 cm^{-1} está associada ao estiramento -C=C- em pôlarons,^[210] somente ativa no infravermelho mediante alteração de simetria. Em 1575 cm^{-1} e 1498 cm^{-1} estão centradas as bandas referentes aos estiramentos dos anéis quinóides e benzenóides, respectivamente.^[211] Além disso, podemos citar as bandas relacionadas ao estiramento C-N em pôlarons deslocalizados (1300 cm^{-1}); estiramento do cátion radical C-N^{*+} (1245 cm^{-1}); vibração da estrutura $\text{-NH}^+=$ (1148 cm^{-1}); deformação C-H fora do plano (882 cm^{-1} e 822 cm^{-1}); e deformação C-H fora do plano em anéis 1,4 substituídos (802 cm^{-1}).^[211] Ao contrário da espectroscopia Raman e UV-Vis, os dados de IV não mostraram diferenças significativas entre os espectros dos polímeros puros com relação ao dos compósitos, podendo ser devido à espectroscopia Raman ser uma técnica pontual, enquanto no IV obtêm-se respostas de médias de uma área determinada. Essa técnica nos fornece, entretanto, informações importantes sobre a integridade dos materiais, através das bandas características das estruturas oxidadas do fósforo. Sendo assim, é interessante notar que os espectros dos compósitos não apresentaram bandas de P_xO_y , sugerindo que a **PANI** haja como um protetor eficiente contra a degradação do **BP**. Dessa forma, a próxima seção descreve o estudo da estabilidade do **BP** frente à exposição a condições ambientes.

3.3 ESTUDO DA ESTABILIDADE DOS MATERIAIS

Em busca de evidências dos estágios de decomposição do **BP** quando exposto a condições ambientes, desenvolvemos um estudo baseado no acompanhamento dos materiais, que foram analisados periodicamente. Inicialmente,

o estudo foi realizado com as amostras baseadas na dispersão de **BP** de 5h, iniciando pela amostra **BP-PANI-1**, que foi monitorada por MEV e espectroscopias Raman e IV, com o objetivo de otimizar e avaliar as melhores condições para a realização desse monitoramento. Dessa forma, apresentaremos em um primeiro momento os resultados para este filme em comparação com **BP-1**, seguido pela avaliação do **BP-PANI-2**.

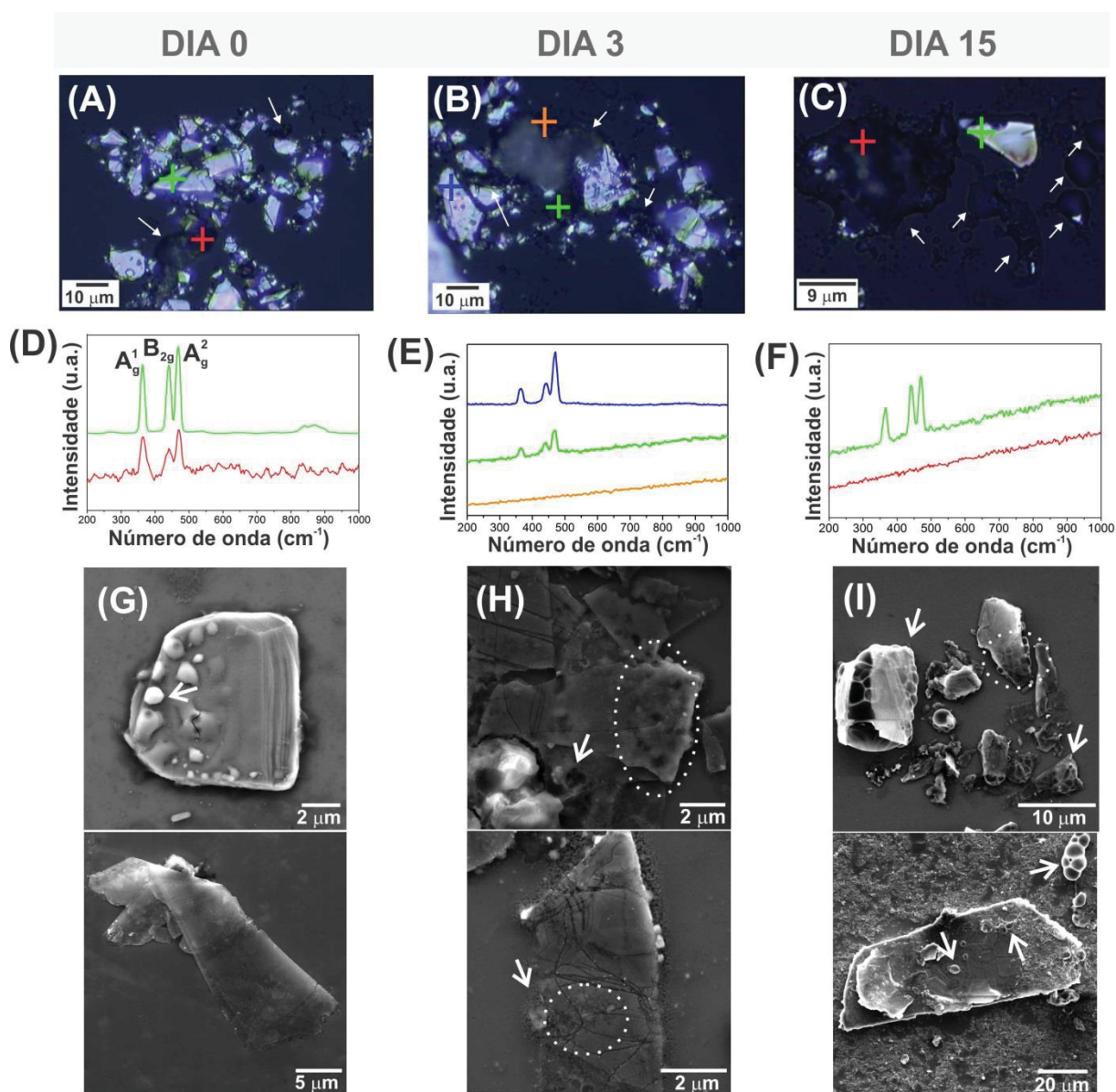
3.3.1 Estabilidade dos compósitos BP-PANI-1 e BP-PANI-2

A dispersão **BP-1** foi pingada sobre os substratos adequados e seca à vácuo para então ter sua estabilidade monitorada a partir da espectroscopia Raman e do MEV. A **FIGURA 35** apresenta os resultados obtidos: as regiões analisadas estão indicadas pelas marcações coloridas nas imagens óticas e seus espectros correspondentes apresentados ao lado. A amostra indicada como “dia 0” passou pelos processos de esfoliação em atmosfera inerte, foi seca em estufa à vácuo e levada diretamente para análise no espectrômetro, buscando reduzir da forma mais eficiente possível seu tempo de exposição a condições ambientes. Analisando a imagem ótica correspondente é possível verificar que mesmo com todos os cuidados tomados o material apresenta regiões distintas, encontrando-se tanto porções em que os *flakes* parecem intactos, quanto pontos mais escuros (flechas na **FIGURA 35A**), indicativos de que o **BP** já sofre processos de oxidação. Esses pontos podem também ser observados nas imagens de MEV, como indicado pela flecha na **FIGURA 35G**. Além disso, ao observarmos os espectros obtidos para essas diferentes regiões, na **FIGURA 35D**, encontramos tanto os perfis esperados e típicos para esse tipo de material (espectro verde) quanto perfis alterados e ruidosos (espectro vermelho), indicando uma baixa intensidade das bandas do **BP**. Isso está de acordo com a degradação do material, podendo levar até o completo desaparecimento ao fim do seu processo de decomposição.^[89, 104]

Com o tempo de acompanhamento verifica-se claramente um aumento das regiões mais escuras nas imagens óticas (flechas na **FIGURA 35B-C**), bem como uma forte interferência de um efeito de fluorescência na linha base dos espectros, na **FIGURA 35E-F**, possivelmente devido à presença de impurezas e/ou produtos da degradação do **BP**, como esperado devido à sua elevada instabilidade.^[212] Além disso, com 3 dias já é possível encontrar regiões onde não há detecção de bandas do

material (espectro alaranjado), indicando a completa degradação do mesmo. Concomitantemente, as imagens de MEV mostram o aumento gradativo das partes deterioradas, sendo possível observar a formação de bolhas na superfície dos *flakes*, como indicado pelos círculos e flechas, alertando a degradação do material.

FIGURA 35. (A-C) IMAGENS ÓTICAS, (D-F) ESPECTROS RAMAN ($\lambda = 532$ nm) REFERENTES AOS PONTOS MARCADOS NAS IMAGENS ÓTICAS E (G-I) IMAGENS DE MEV DA DISPERSÃO DE BP-1 DEPOSITADA SOBRE SUBSTRATO DE Si/SiO₂ COM 0, 3 E 15 DIAS DE EXPOSIÇÃO A CONDIÇÕES AMBIENTES.



FONTE: O autor (2020).

Com o tempo de acompanhamento verifica-se claramente um aumento das regiões mais escuras nas imagens óticas (flechas na **FIGURA 35B-C**), bem como uma forte interferência de um efeito de fluorescência na linha base dos espectros, na **FIGURA 35E-F**, possivelmente devido à presença de impurezas e/ou produtos da degradação do **BP**, como esperado devido à sua elevada instabilidade.^[212] Além disso, com 3 dias já é possível encontrar regiões onde não há detecção de bandas do material (espectro alaranjado), indicando a completa degradação do mesmo. Concomitantemente, as imagens de MEV mostram o aumento gradativo das partes deterioradas, sendo possível observar a formação de bolhas na superfície dos *flakes*, como indicado pelos círculos e flechas, alertando a degradação do material.

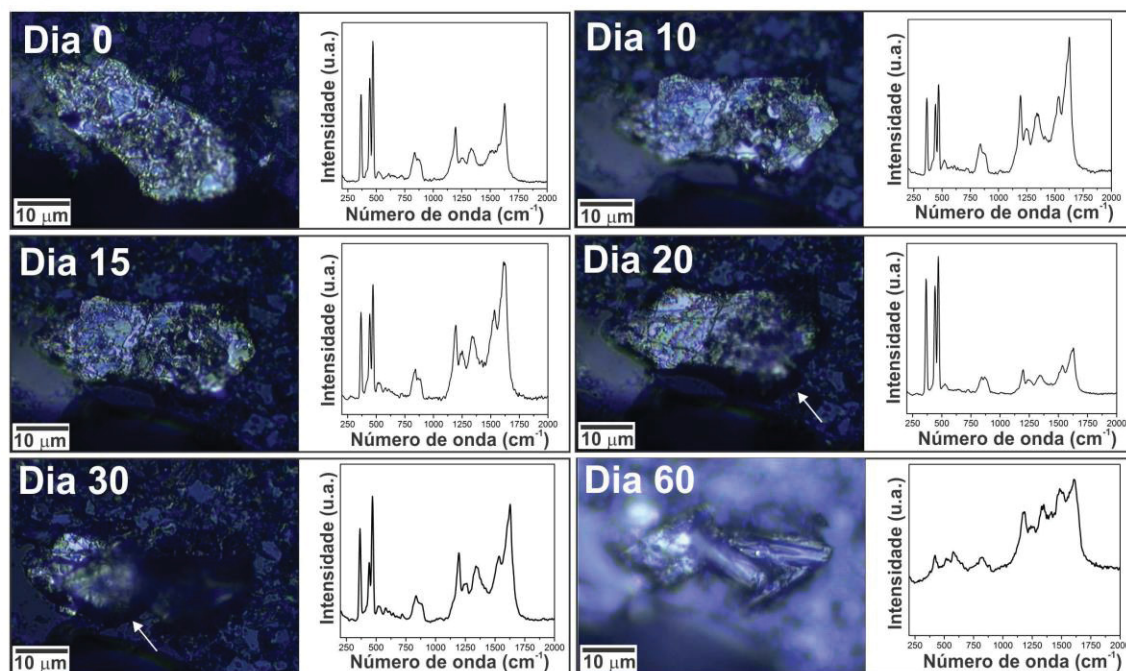
O mesmo acompanhamento foi realizado com o compósito **BP-PANI-1**. As imagens óticas e seus respectivos espectros Raman estão na **FIGURA 36** e mostram o acompanhamento de meses do mesmo *flake* de **BP** recoberto por **PANI**. É possível verificar que o material permanece inalterado até cerca de 15 dias. A partir de 20 dias detecta-se o início das alterações no *flake*: em decorrência da possível absorção de umidade, o material sofre mudanças físicas, tais como expansão do volume,^[104] refletindo em superfícies mais irregulares que dificultam o ajuste de foco pelo microscópio (flechas na **FIGURA 36A**). Analisando os espectros Raman correspondentes não notamos mudanças muito relevantes entre os perfis até 30 dias de exposição. Além disso, o completo desaparecimento das bandas do **BP** só é observado com cerca de 60 dias. A **FIGURA 36B** mostra em mais detalhes a região de maior frequência dos espectros apresentados com as imagens óticas, onde estão localizadas as bandas da **PANI**.

Em geral, comparando-se os espectros, verificamos o alargamento da banda em 1623 cm^{-1} ($\nu(\text{C-C})$ em anéis benzenóides) com o decorrer do tempo de exposição, que pode indicar o aumento da contribuição da banda em aproximadamente 1600 cm^{-1} ($\nu(\text{C=C})$ em anéis quinóides), indicando um polímero mais bipolarônico. O mesmo pode ser observado para o alargamento da banda em 1193 cm^{-1} (portador retículo polarônico), que pode estar sofrendo a contribuição da banda em aproximadamente 1170 cm^{-1} (portador retículo bipolarônico), indicando, portanto o aumento de portadores do tipo bipolarônico nesse material com relação ao compósito com menos tempo de exposição, o que significa dizer que o polímero está menos condutor. O espectro do compósito com 60 dias claramente apresenta as maiores alterações nas posições e intensidades de alguns modos de vibração da **PANI**, indicando a

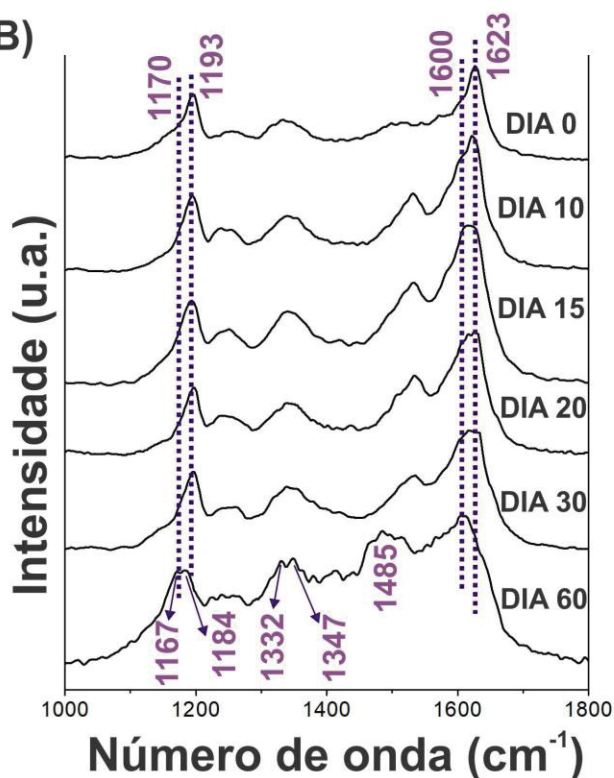
ocorrência de possíveis interações químicas entre o polímero e os produtos da degradação do **BP**.

FIGURA 36. (A) IMAGENS ÓTICAS E ESPECTROS RAMAN ($\lambda = 532$ nm) DO MESMO *FLAKE* DO COMPÓSITO BP-PANI-1 DEPOSITADO SOBRE SUBSTRATO DE VIDRO COM 0, 10, 15, 20, 30 E 60 DIAS DE EXPOSIÇÃO E (B) ESPECTROS DAS REGIÕES DE ALTA FREQUÊNCIA DOS ESPECTROS APRESENTADOS EM (A).

(A)



(B)



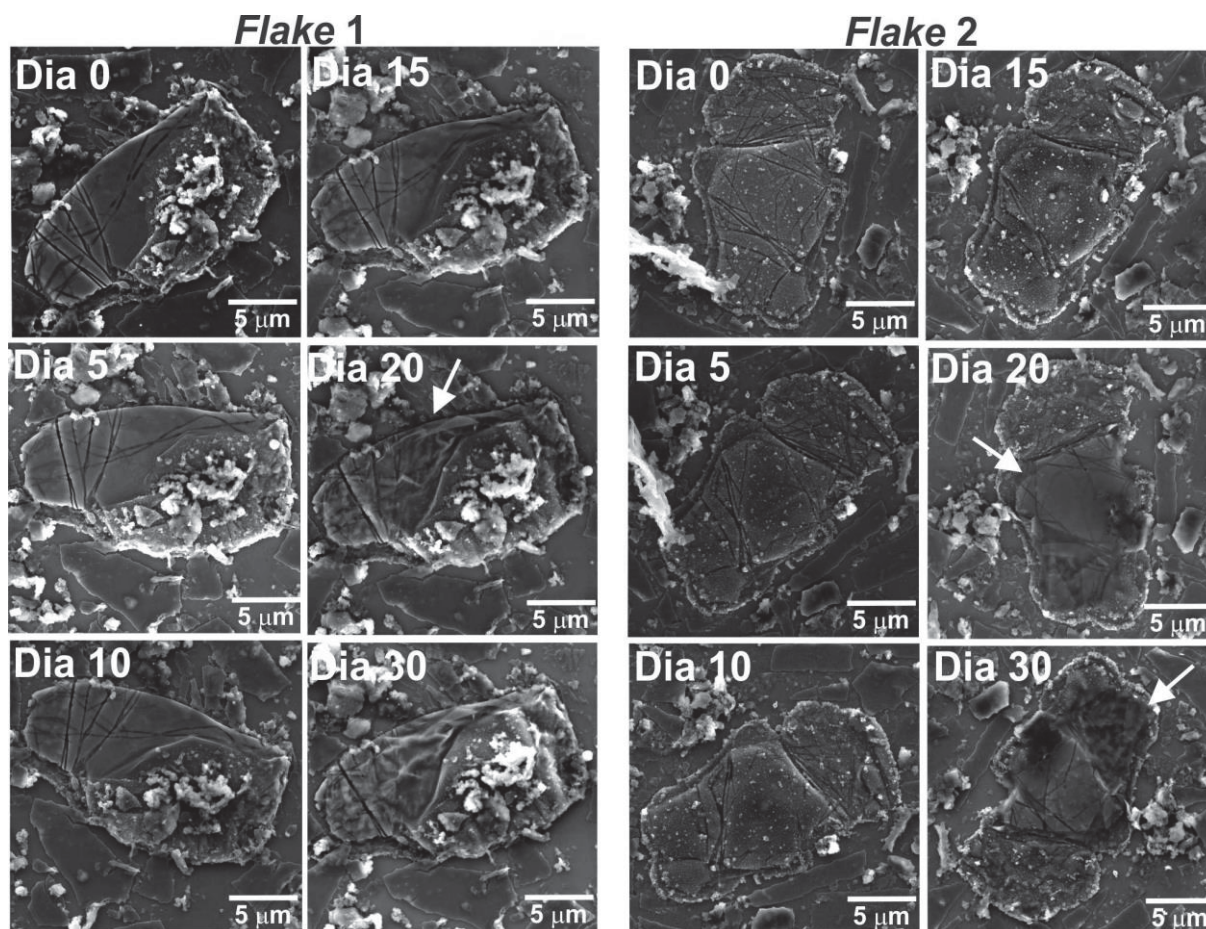
FONTE: O autor (2020).

As bandas largas em $1319\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$ são conhecidas como bandas polarônicas e refletem o número de portadores. A coalescência destas bandas, como observado nos espectros da amostra coletados entre 0 e 30 dias de exposição, indica cadeias do polímero mais estendidas e a presença de um único tipo de portador.^[196, 213] Dessa forma, seu desdobramento, como observado com 60 dias, está associado a diferentes tipos de portadores, sendo os valores em 1348 cm^{-1} referente a pôlarons deslocalizados, enquanto que os valores em 1329 cm^{-1} correspondem a presença de dois pôlarons localizados por unidade de repetição do polímero (retículo polarônico).^[214] Segundo a literatura, a separação dessas bandas é indicativo da formação de uma **PANI** menos condutora.^[195] A banda lateral centrada em 1380 cm^{-1} , somente observada no compósito com 60 dias, está relacionada com a formação de cadeias contendo nitrogênio terciário, em estruturas semelhantes a anéis oxazina e fenazina, que indicam reticulação do polímero.^[215, 216] A ausência dessa banda nos espectros do compósito com menos tempo de exposição evidencia a presença de cadeias menos reticuladas. Os resultados discutidos anteriormente indicam que claramente o polímero protege o **BP** da degradação frente ao oxigênio, e sua estrutura é modificada no processo, seja por interação com O_2 , seja pela interação com os produtos de degradação do **BP**, ou ambos.

Da mesma forma que o **BP** puro, o compósito também foi monitorado por MEV. A **FIGURA 37** apresenta os mesmos *flakes* acompanhados durante cerca de 30 dias.

Assim como observado a partir dos espectros Raman, as imagens de MEV evidenciam os indícios da deterioração do **BP** somente a partir de cerca de 20 dias, como apontado pelas flechas na **FIGURA 37**. As imagens de 20 dias evidenciam a superfície do **BP**, principalmente nas regiões menos recobertas pela **PANI**, com aspecto mais rugoso se comparada à superfície evidentemente mais lisa do **BP** com menos dias de exposição.

FIGURA 37. IMAGENS MEV DE DOIS DIFERENTES *FLAKES* DO COMPÓSITO BP-PANI-1, MONITORADOS QUANDO EXPOSTOS A CONDIÇÕES AMBIENTES DURANTE 30 DIAS.



FONTE: O autor (2020).

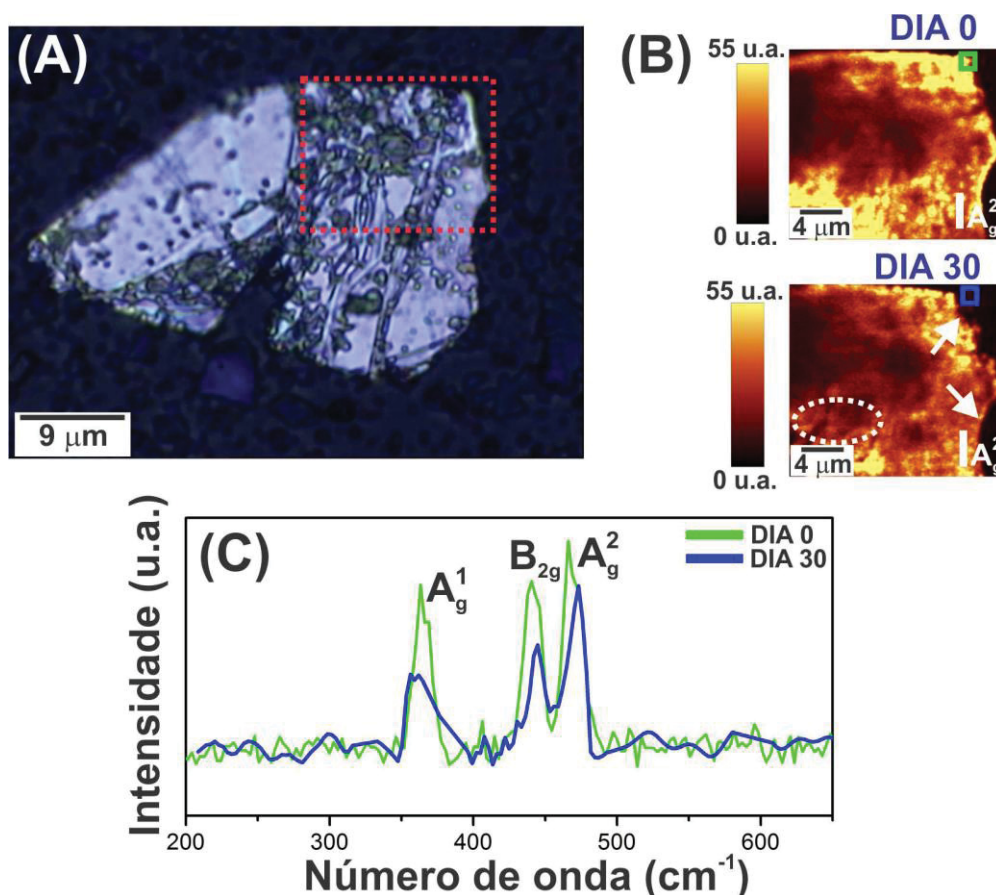
A espectroscopia Raman aliada à técnica de mapeamento por microscopia confocal e a espectroscopia no IV foram também utilizadas para validar a estabilidade do filme **BP-PANI-1** e estão apresentados na **FIGURA 38**.

Como relatado anteriormente, antes dos 60 dias de exposição não foi possível identificar alterações de intensidade das bandas do **BP**, mesmo com as indicações visuais de degradação. Pensando nisso, um mesmo *flake* recoberto por **PANI** foi mapeado com 0 e 30 dias de exposição (**FIGURA 38A**), buscando identificar alterações na banda A_g^2 , característica do **BP**, e os mapas obtidos para a região marcada em vermelho estão apresentados na **FIGURA 38B**. Esse estudo envolveu o uso do microscópio confocal do espectrômetro Raman, que fornece informações mais específicas, uma vez que se baseia em diversos espectros (modo varredura).

É importante ressaltar que essa metodologia adotada para avaliação da estabilidade do material, foi utilizada para todas as amostras, portanto será

apresentada outras vezes a seguir. Em todos os casos, diversas regiões das amostras foram avaliadas, buscando confirmar o comportamento observado, entretanto apenas pontos representativos serão apresentados aqui. Para maior confiabilidade das medidas, a calibração do espectrômetro Raman foi realizada de forma padronizada em todas as medidas.

FIGURA 38. (A) IMAGEM ÓTICA DE UM *FLAKE* DE BP DA AMOSTRA BP-PANI-1, (B) MAPEAMENTOS RAMAN DA REGIÃO MARCADA NA IMAGEM ÓTICA, DA INTENSIDADE DA BANDA DO BP (468 cm^{-1}), COM 0 E 30 DIAS DE EXPOSIÇÃO ($\lambda = 532\text{ nm}$) E (C) ESPECTROS RAMAN DAS REGIÕES MARCADAS EM VERDE E AZUL NOS MAPAS.



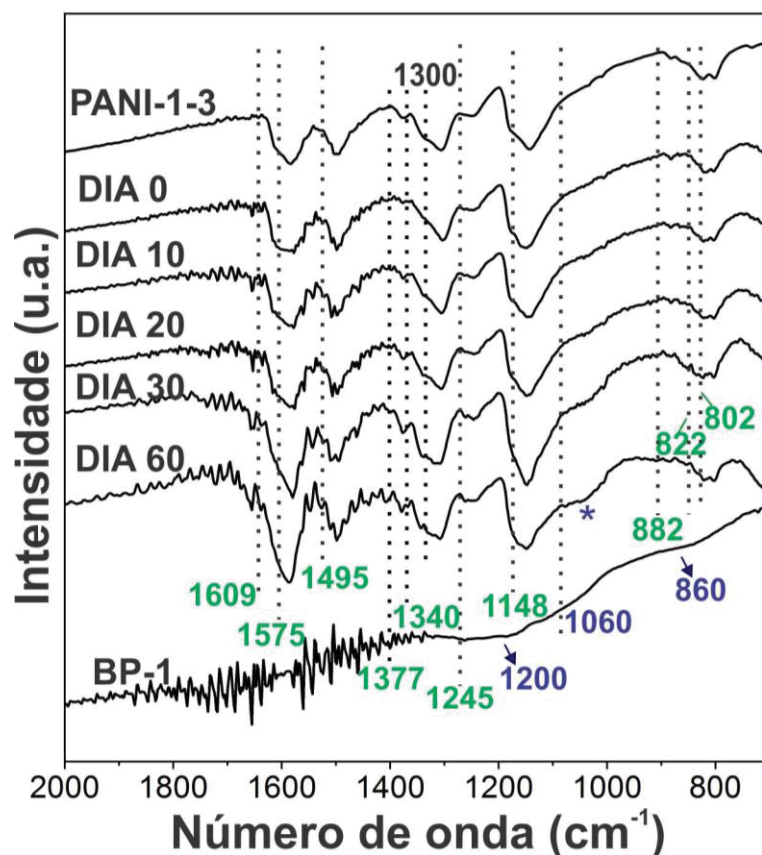
FONTE: O autor (2020).

Observando as imagens obtidas com o mapeamento da banda do **BP** nos diferentes dias, é possível notar que alguns pontos apresentam uma coloração mais escura (círculo branco no mapa com 30 dias), que indica o decaimento da intensidade da banda A_g^2 e está de acordo com indícios de deterioração do material. Notamos também que a degradação tem preferência pelas bordas do material esfoliado (flechas no mapa de 30 dias).

A **FIGURA 38C** apresenta dois espectros Raman coletados nas regiões de borda do material, indicados respectivamente pelos quadrados verde e azul nos mapas (canto superior direito dos mapas da **FIGURA 38B**). Observando os perfis obtidos, verifica-se que há o decaimento da intensidade das bandas do **BP**, corroborando com a imagem obtida com o mapeamento e assim indicando o processo de degradação do material.^[89] A banda A_g^1 sofre interferência da banda da **PANI** (412 cm^{-1}), não sendo possível identificar tendências de forma clara. O início da oxidação do **BP** pelas bordas já é conhecido e pode significar o estopim para desencadear o processo de degradação global do material, como já relatado na literatura.^[104]

Os espectros IV apresentados na **FIGURA 39** indicam uma série de alterações nas posições e intensidades de alguns modos de vibração dos componentes, que se tornam mais evidentes à medida que o tempo de exposição aumenta e são mais significativas a partir de 20 dias de exposição, como observado com a espectroscopia Raman.

FIGURA 39. ESPECTROS IV DO COMPÓSITO BP-PANI-1 MONITORADO DURANTE ATÉ 60 DIAS EXPOSTO A CONDIÇÕES AMBIENTES E ESPECTROS DAS AMOSTRAS CONTROLE DE PANI E BP PARA COMPARAÇÃO.



FONTE: O autor (2020).

Inicialmente, é possível notar que a banda centrada em 1575 cm^{-1} se torna mais definida com relação ao ombro em 1609 cm^{-1} , indicando que os anéis quinóides na estrutura da **PANI**^[211] estão sendo estabilizados a longo do tempo, possivelmente pelos produtos da degradação do **BP**, como já mencionado anteriormente. Mudanças similares podem também ser verificadas em outras bandas relacionadas ao polímero, como o aumento de intensidade periódico de alguns modos vibracionais: (i) em 1540 cm^{-1} , referente ao estiramento C-C em anéis quinóides e (ii) em 1340 e 1377 cm^{-1} , atribuídos a estiramentos C-N na vizinhança de anéis quinóides.^[211] Possivelmente, esse aumento de intensidade nos modos associados a vibrações envolvendo os anéis quinóides (ou bipolarônicos) ocorre devido à interação das espécies PO_x com os portadores de carga mais deslocalizados do polímero.^[217]

Por fim, verifica-se um ombro em aproximadamente 1026 cm^{-1} mais evidente a partir de 20 dias, não observado para a amostra no dia 0, que corresponde ao estiramento P-O das espécies resultantes da degradação do **BP**. Curiosamente, os demais modos de estiramento e deformação referentes a espécies oxidadas de fósforo, inicialmente observados no **BP** puro, não foram observados no compósito, indicando que possivelmente o polímero iniba e/ou favoreça a formação de diferentes produtos da degradação do material.

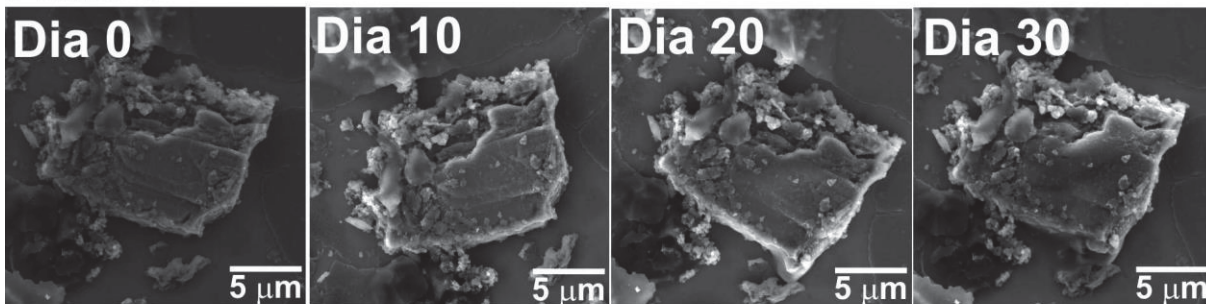
De modo geral, a partir do acompanhamento da estabilidade do **BP** realizada com auxílio da espectroscopia Raman, IV e MEV, podemos claramente constatar que o material esfoliado tem sua cinética de degradação drasticamente reduzida quando protegido pela **PANI** no compósito **BP-PANI-1**. Enquanto no **BP-1** puro, grande parte do material já foi degradado com cerca de apenas 3 dias, para o compósito os indícios surgem apenas após 20 dias de exposição. Verificamos que à medida que a degradação ocorre, os produtos interagem com o polímero, causando alterações nas intensidades e posições das bandas apresentadas nas caracterizações espectroscópicas, acontecendo no sentido de estabilizar a forma bipolarônica da **PANI**.

Uma vez que tantas evidências da proteção efetiva do **BP** foram observadas, e concretizadas através de diferentes técnicas, optamos por simplificar as avaliações posteriores, de todos os demais materiais, e realizar apenas o estudo morfológico com base no MEV e avaliação espectroscópica por Raman.

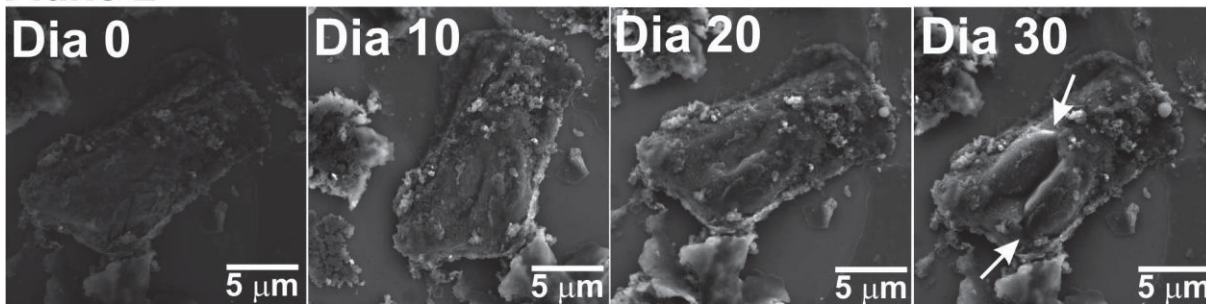
Nesse sentido, apresentamos agora os resultados do monitoramento do compósito **BP-PANI-2** (**FIGURA 40**), obtido a partir da esfoliação concomitante de **BP** e anilina durante 5h antes das etapas de polimerização.

FIGURA 40. IMAGENS MEV DO MONITORAMENTO DE DIFERENTES *FLAKES* DE BP DO COMPÓSITO BP-PANI-2 MONITORADOS POR 30 DIAS.

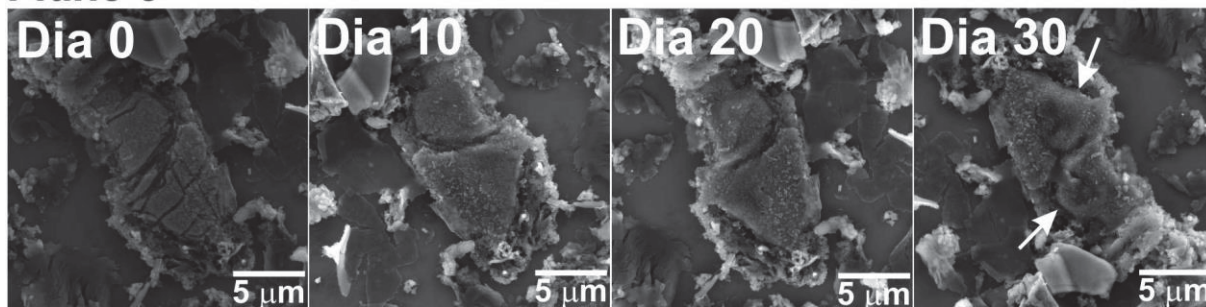
Flake 1



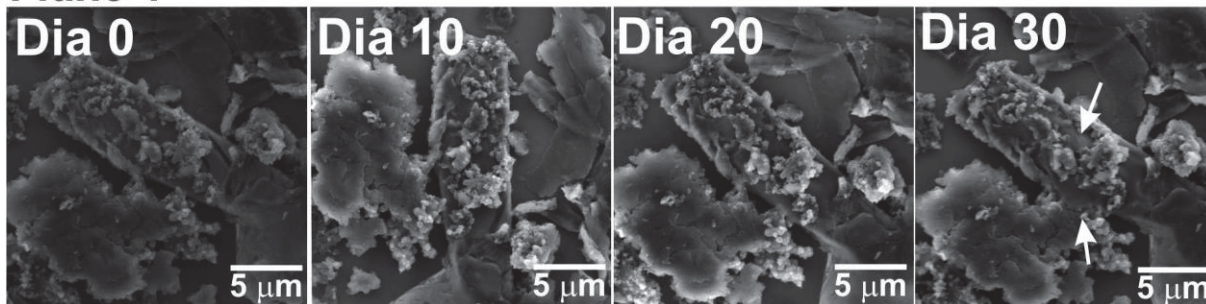
Flake 2



Flake 3



Flake 4

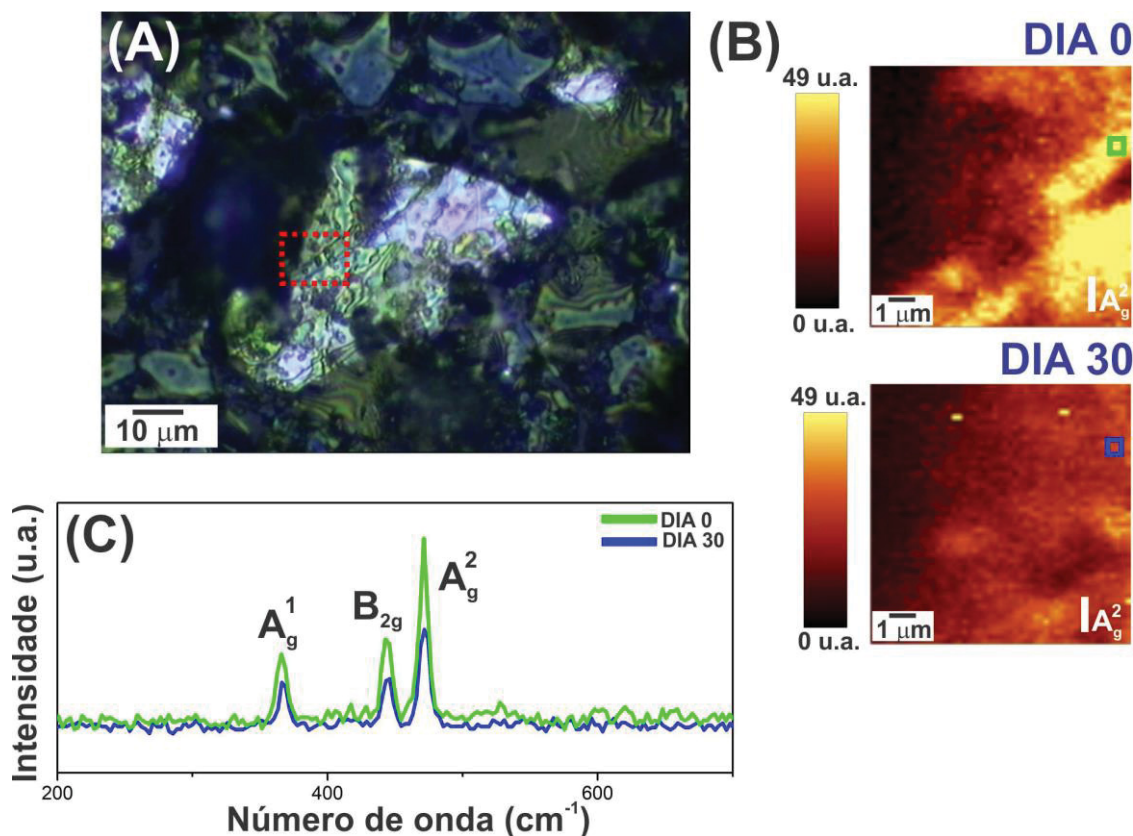


FONTE: O autor (2020).

A partir das imagens de MEV retratadas é possível verificar, em sua maioria, a estabilidade dos *flakes* de **BP** até cerca de 20 dias de exposição, sendo observados alguns indícios iniciais de degradação com 30 dias, como apontado pelas flechas na **FIGURA 40**. Esses indicativos foram confirmados pela espectroscopia Raman, a partir do mapeamento da intensidade da banda A_g^2 do **BP** (**FIGURA 41A-B**), seguindo os mesmos procedimentos realizados para o **BP-PANI-1**.

Observando os mapas da banda do **BP** nos diferentes dias, é possível notar que alguns pontos apresentam uma coloração mais escura evidenciando a redução da intensidade da banda A_g^2 , novamente de acordo com a degradação do material. Esse decaimento pode ser constatado também por meio de espectros Raman (FIGURA 41C), como os coletados nas regiões indicadas pelos quadrados verde e azul nos mapas, que confirmam o decréscimo da intensidade das bandas do **BP** com 30 dias de exposição.

FIGURA 41. (A) IMAGEM ÓTICA DE UM *FLAKE* DE BP DA AMOSTRA BP-PANI-2, (B) MAPEAMENTOS RAMAN DA REGIÃO MARCADA NA IMAGEM ÓTICA, DA INTENSIDADE DA BANDA DO BP (468 cm^{-1}), COM 0 E 30 DIAS DE EXPOSIÇÃO ($\lambda = 532\text{ nm}$) E (C) ESPECTROS RAMAN DAS REGIÕES MARCADAS EM VERDE E AZUL NOS MAPAS.



FONTE: O autor (2020).

Comparando-se ao **BP-PANI-1**, o **BP-PANI-2** apresentou uma estabilidade um pouco superior, de cerca de 20 para 30 dias até que os indícios de deterioração fossem detectados. O fato de a anilina permanecer em processo de sonicação com o **BP** na etapa inicial da rota sintética pode estar influenciando a estabilidade final do material. De fato, nesse processo, o **BP** pode servir como ponto de nucleação para o crescimento da **PANI**,^[154, 187] como já discutido, o que resultaria em um contato mais íntimo entre os componentes e, possivelmente, uma melhor cobertura e proteção contra o $O_{2(g)}$.

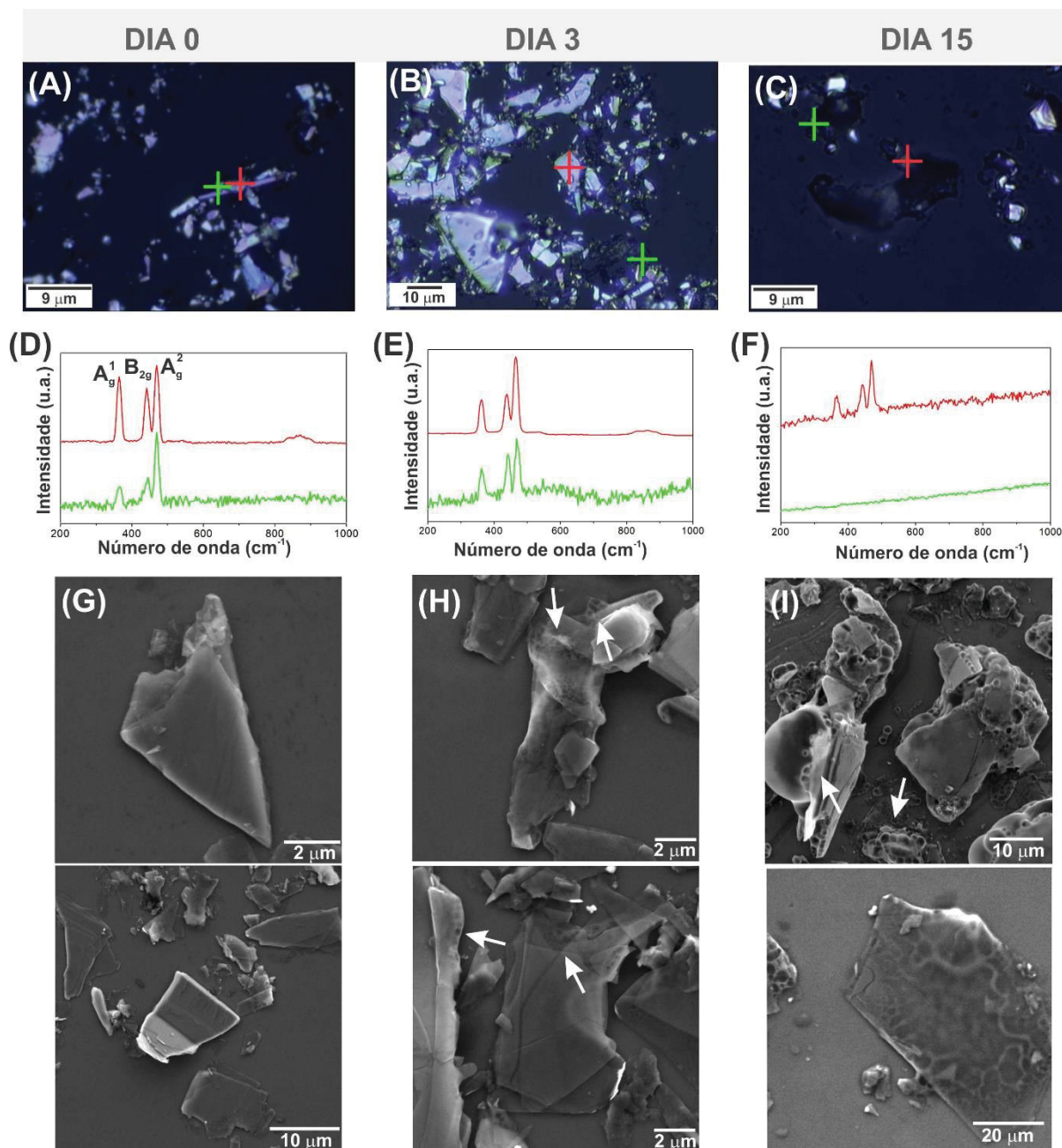
Em seguida, foram avaliadas as estabilidades dos materiais derivados da dispersão de **BP** de 10h, sendo assim, os compósitos **BP-PANI-3** e **BP-PANI-4** foram comparados ao **BP-2**.

3.3.2 Estabilidade dos compósitos BP-PANI-3 e BP-PANI-4

A amostra **BP-2** foi preparada da mesma forma descrita para o **BP-1**, visando manter os padrões para comparações confiáveis. A **FIGURA 42** apresenta os resultados obtidos com o monitoramento do **BP-2** puro.

Novamente, observa-se a presença de partes intactas de **BP** e outras em processo de degradação já nos primeiros dias de monitoramento. Mais especificamente, as setas brancas da **FIGURA 42H** mostram o início da formação das bolhas, características da degradação do **BP**. Com cerca de 15 dias de exposição o material está majoritariamente deteriorado, exatamente como observado na amostra **BP-1**, como esperado.

FIGURA 42. (A-C) IMAGENS ÓTICAS, (D-F) ESPECTROS RAMAN ($\lambda = 532$ nm) REFERENTES AOS PONTOS MARCADOS NAS IMAGENS ÓTICAS E (G-I) IMAGENS DE MEV DA DISPERSÃO DE BP-2 DEPOSITADA SOBRE SUBSTRATO DE Si/SiO₂ COM 0, 3 E 15 DIAS DE EXPOSIÇÃO A CONDIÇÕES AMBIENTES.

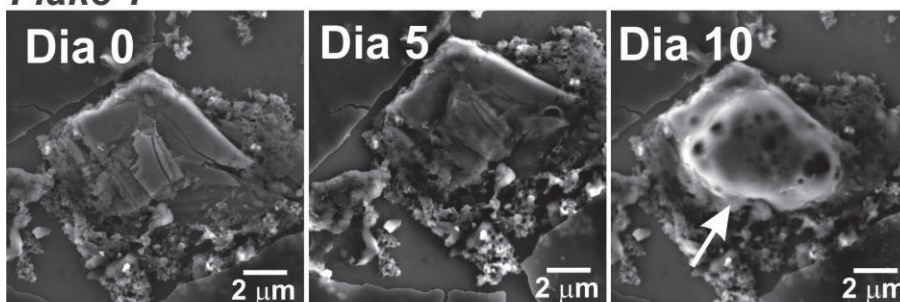


FONTE: O autor (2020).

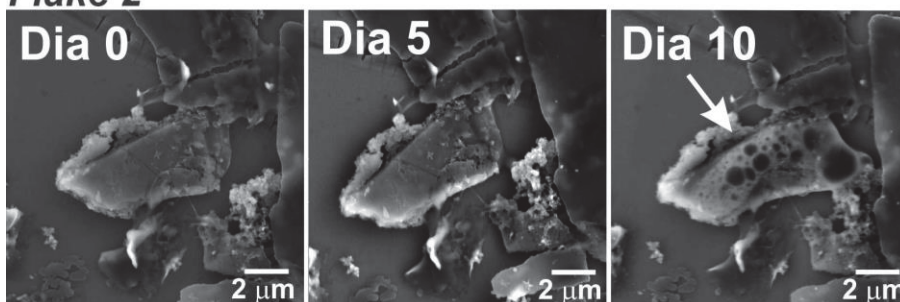
A **FIGURA 43** mostra as imagens MEV do monitoramento do compósito **BP-PANI-3** durante cerca de 10 dias.

FIGURA 43. IMAGENS MEV DE DIFERENTES *FLAKES* DE BP DO COMPÓSITO BP-PANI-3 MONITORADOS POR 10 DIAS.

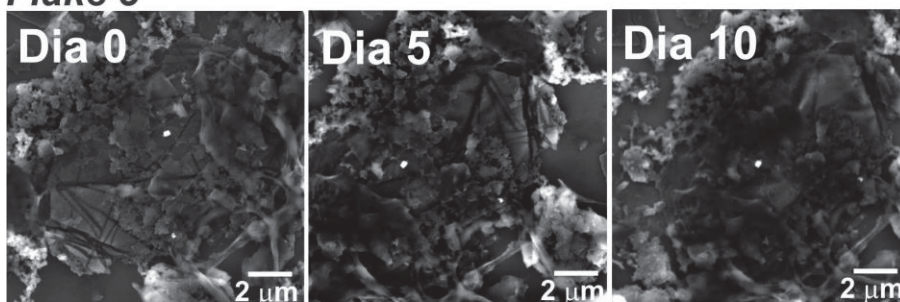
Flake 1



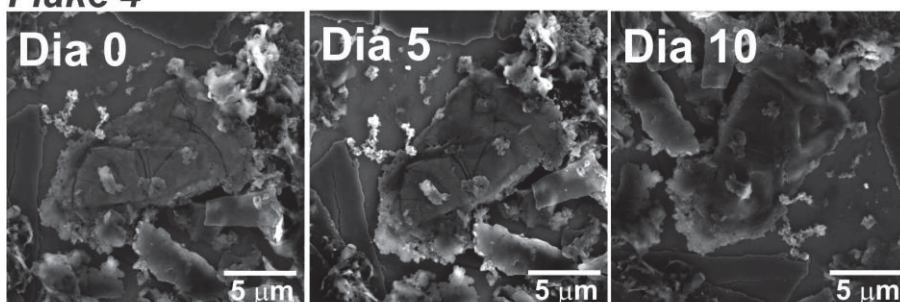
Flake 2



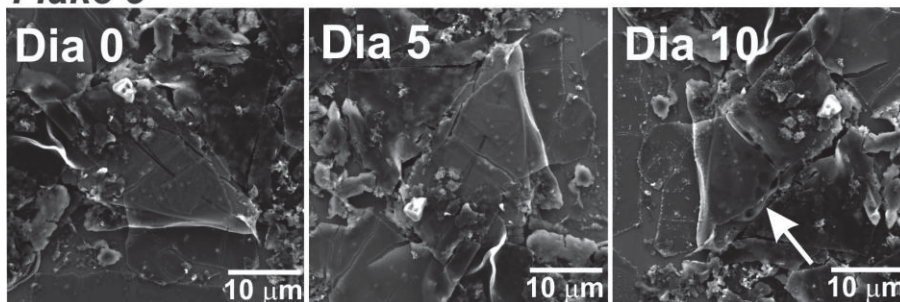
Flake 3



Flake 4



Flake 5

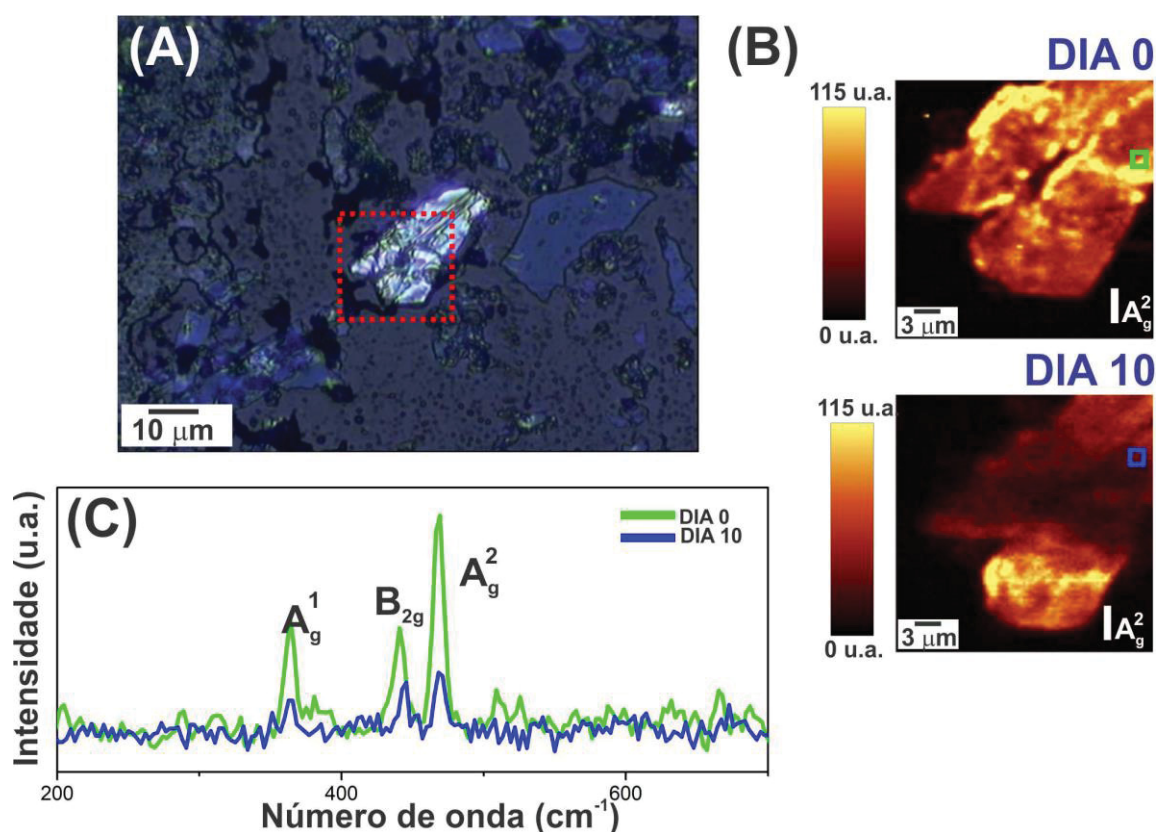


FONTE: O autor (2020).

Em geral, essa amostra se mostrou bastante instável, sendo possível verificar diversos indícios de degradação no **BP** já com 10 dias de exposição do material às condições ambientes. Destacamos os *flakes* 1 e 2 já dominados por bolhas (*vide flechas brancas*), indicando a quase completa degradação do material.

Assim como constatado para os demais compósitos, o mapeamento Raman confirmou os resultados obtidos a partir das imagens MEV e estão apresentados na **FIGURA 44**.

FIGURA 44. (A) IMAGEM ÓTICA DE UM *FLAKE* DE BP DA AMOSTRA BP-PANI-3, (B) MAPEAMENTOS RAMAN DA REGIÃO MARCADA NA IMAGEM ÓTICA, DA INTENSIDADE DA BANDA DO BP (468 cm^{-1}), COM 0 E 10 DIAS DE EXPOSIÇÃO ($\lambda = 532\text{ nm}$) E (C) ESPECTROS RAMAN DAS REGIÕES MARCADAS EM VERDE E AZUL NOS MAPAS.



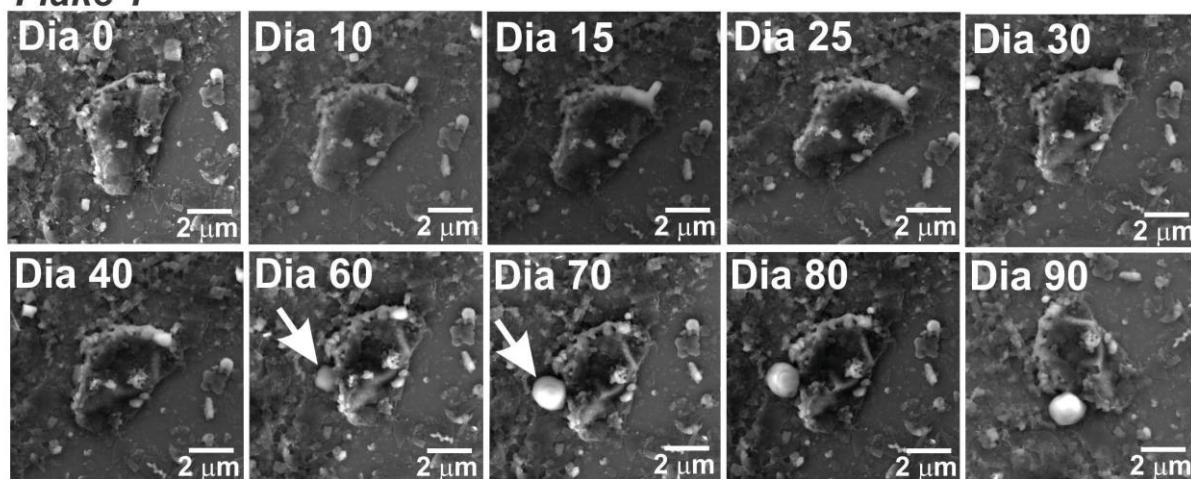
FONTE: O autor (2020).

A baixa estabilidade do material nesse caso pode estar relacionada ao **BP** resultante da dispersão de 10h ser mais vulnerável aos processos de degradação por possuir *flakes* menos espessos e assim, mais expostos. De fato, a taxa de degradação do **BP** é totalmente dependente da sua espessura,^[89] sendo assim esperado que a estabilidade do material final fosse afetada.

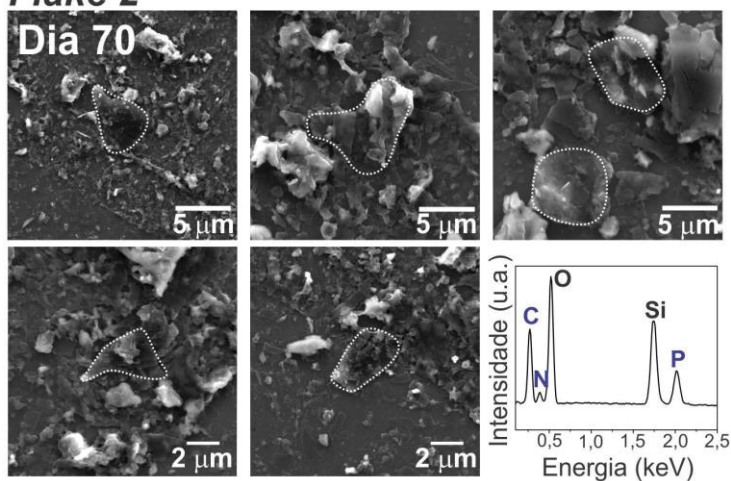
Encerrando a avaliação das estabilidades, apresentamos na **FIGURA 45** as imagens MEV do monitoramento do **BP-PANI-4**, obtido a partir do monômero que passou pelo processo de sonicação com o **BP** por um período de 10h.

FIGURA 45 IMAGENS MEV DE DIFERENTES *FLAKES* DE BP DO COMPÓSITO BP-PANI-4 MONITORADOS POR 90 DIAS.

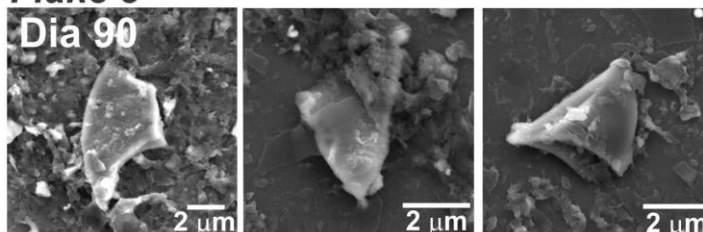
Flake 1



Flake 2



Flake 3



FONTE: O autor (2020).

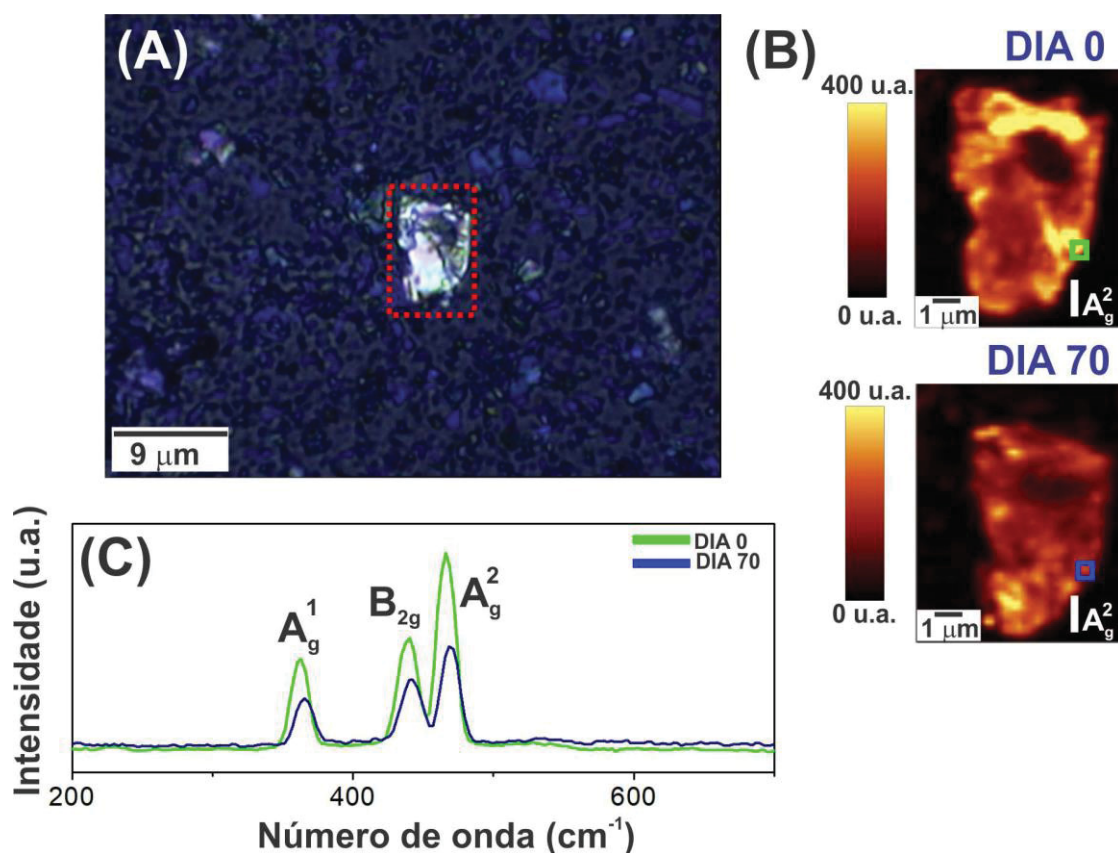
As imagens do *flake* 1 mostram o acompanhamento da amostra **BP-PANI-4** por cerca de 90 dias. Admiravelmente, verificamos vestígios da degradação do material apenas a partir de cerca de 60 dias de exposição, quando se começa a observar modificações na superfície do *flake*. As flechas indicam a formação de bolhas tipicamente visualizada durante esses processos. Apesar de alguns pontos indicarem o início da degradação com 60 dias, entretanto, diversas outras regiões da amostra mostraram a presença de *flakes* intactos, chegando a cerca de 70 e 90 dias, como observado para os *flakes* 2 e 3.

A partir das imagens verifica-se que, em sua grande maioria, o **BP** encontra-se camuflado em meio à matriz polimérica. Em muitos casos, para serem identificados utilizamos análise por EDS, como mostrado junto às imagens de MEV. O espectro apresentado é representativo de todos os espectros adquiridos para identificar a presença de **BP** nas amostras muito recobertas pelo polímero. Através dele, identificamos a presença dos picos característicos da **PANI**, como carbono e nitrogênio, e o pico do fósforo, referindo-se ao **BP**. Os picos de silício e oxigênio foram desconsiderados uma vez que estão presentes no substrato onde o filme foi depositado (Si/SiO₂).

A **FIGURA 46** apresenta os resultados do monitoramento da estabilidade para o compósito **BP-PANI-4** a partir do mapeamento Raman. Na **FIGURA 46A-B** estão apresentados uma imagem ótica e os respectivos mapeamentos da intensidade da banda A_g^2 do **BP**, realizados com 0 e 70 dias.

Observando as imagens do mapeamento da banda do **BP**, é possível notar que alguns pontos do *flake* de 70 dias apresentam a coloração mais escura, indicando o alerta do início da degradação do material. A **FIGURA 46C** apresenta os espectros coletados respectivamente nas regiões apontadas nos mapas, sendo possível verificar o decaimento da intensidade das bandas do **BP**, associado à redução do número de folhas resultante do seu processo de degradação.

FIGURA 46. (A) IMAGEM ÓTICA DE UM *FLAKE* DE BP DA AMOSTRA BP-PANI-4, (B) MAPEAMENTOS RAMAN DA REGIÃO MARCADA NA IMAGEM ÓTICA, DA INTENSIDADE DA BANDA DO BP (468 cm^{-1}), COM 0 E 70 DIAS DE EXPOSIÇÃO ($\lambda = 532\text{ nm}$) E (C) ESPECTROS RAMAN DAS REGIÕES MARCADAS EM VERDE E AZUL NOS MAPAS.



FONTE: O autor (2020).

Dessa forma, podemos observar uma grande evolução no tempo de vida do **BP**. Enquanto a amostra mais instável, **BP-PANI-3**, mostrou os primeiros indícios de deterioração com cerca de 10 dias de exposição, para o **BP-PANI-4** esses sinais foram observados apenas com cerca de 60 dias de exposição. O processo de esfoliação na presença de anilina para a síntese do compósito nesse caso, durante 10h, possivelmente fornece uma cobertura ainda mais distribuída do **BP** pelo monômero, formando os núcleos para polimerização já discutidos anteriormente (seção 3.3.1). Como resultado, a **PANI** é formada mais uniformemente, bem como observado pelas imagens de MEV (**FIGURA 26**) e possui estabilidade superior a todos os demais filmes compósitos.

Diversos trabalhos têm relatado a proteção do **BP**, por meio das mais diversas metodologias,^[218] atingindo períodos de estabilização que vão de dias a meses.^[95, 102] O grande problema para efeitos comparativos é que, majoritariamente, os trabalhos não realizam simultaneamente a avaliação do **BP** puro, dessa forma, não há como

atestar o real incremento no tempo de vida do material. Isso porque a taxa de degradação é totalmente dependente da espessura do **BP**.^[89] Além disso, Gusmão e colaboradores^[219] mostraram que a obtenção do **BP** a partir de diferentes fontes e/ou rotas resulta em materiais diferentes, no que diz respeito principalmente às suas propriedades químicas. A **TABELA 4** abaixo resume alguns trabalhos da literatura que relatam a proteção do **BP**, indicando o tipo de estabilização, o tempo de vida do **BP**, com e sem a correspondente proteção, e a metodologia adotada para monitorar esse processo.

Como observado na **TABELA 4**, Illarionov^[95] e colaboradores relatam estabilizar o **BP** por 8 meses através do encapsulamento do material com Al_2O_3 . Esse resultado certamente se destaca frente os demais encontrados na literatura. O monitoramento da estabilidade nesse caso aconteceu de uma forma mais simples e direta, através da avaliação do desempenho do material encapsulado em dispositivos FET. Como na grande maioria dos casos, não foi feito um estudo comparativo com o **BP** puro, não sendo possível estipular o real incremento no tempo de vida do material.

TABELA 4. DADOS DE ESTABILIZAÇÃO DO BP POR DIFERENTES METODOLOGIAS.^[80, 95, 99, 102, 107, 109]

Tipo de estabilização	Tempo de vida do BP puro	Monitoramento/ Avaliação	Tempo de vida do BP protegido	Ref.
Funcionalização covalente com fulereno	5h	UV-Vis	7 dias	95
Funcionalização covalente via sal diazônio	n.c.	AFM	10 dias	81
Esfoliação em N-ciclo-hexil-2-pirrolidona	n.c.	Raman e MET	16 dias	66
Encapsulamento com grafeno	3 dias	Raman	22 dias	85
Encapsulamento com Al_2O_3 e h-BN	n.c.	SNOM	6 meses	93
Encapsulamento com Al_2O_3	n.c.	Aplicação em FETs	8 meses	88

Compósitos com PANI	3 dias	Raman, MEV, FTIR	60-90 dias	Este trabalho
------------------------	--------	------------------	------------	------------------

*n.c. = não consta

*MET = microscopia eletrônica de transmissão

*FET = transistor de efeito de campo

*SNOM = microscopia ótica de varredura de campo próximo

Com relação aos trabalhos envolvendo materiais híbridos de **BP** com polímero,^[94, 220-222] em sua maioria apenas dados de síntese, caracterização e aplicação são apresentados, sem detalhes com relação à estabilidade do material. Além disso, as sínteses nesses casos envolvem apenas a mistura dos materiais ou o encapsulamento do **BP** pelo polímero. Os resultados obtidos nesse trabalho, portanto, estão entre os melhores reportados com relação ao aumento de estabilidade do **BP**.

A síntese da **PANI** na presença do **BP** pode oferecer, além da proteção efetiva do material, um compósito com propriedades sinérgicas. Como discutido na Introdução desse trabalho, ambos os materiais possuem propriedades interessantes para aplicações na área de energia. Pensando nisso, apresentamos a seguir a avaliação do comportamento eletroquímico dos materiais.

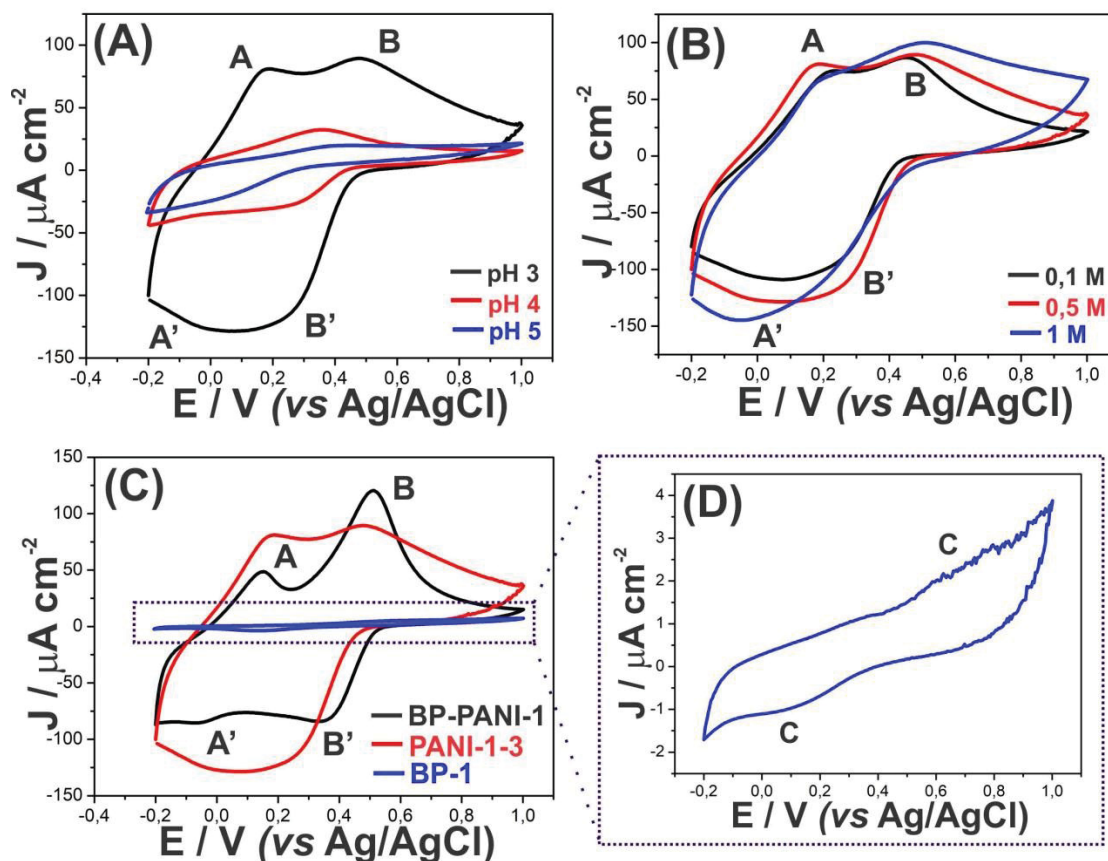
3.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS MATERIAIS

Pensando na proposta de eletrodos para baterias aquosas de Na^+ discutida na introdução desse trabalho, optamos por verificar a performance dos materiais em eletrólito de solução aquosa de NaCl . Para isso, medidas de VC foram realizadas inicialmente apenas com as amostras **BP-1**, **PANI-1-3** e **BP-PANI-1**, buscando avaliar o comportamento delas, bem como a estabilidade do **BP**. Lembrando que água com $\text{O}_{2(g)}$ é um dos meios mais nocivos ao **BP**, decidimos por realizar as medidas sob fluxo de $\text{N}_{2(g)}$. Sendo assim, uma saída de gás foi acoplada à cela eletroquímica, como descrito na parte experimental, permitindo que a atmosfera fosse mantida inerte durante toda a análise.

As medidas de VC envolvem a varredura de diferentes potenciais, nesse caso realizado de -0,2 a 0,6V, à uma velocidade constante. A resposta final é uma curva cíclica de intensidade de corrente (I/A), que pode ser expressa como densidade de corrente (J/A cm^{-2}), *versus* o potencial aplicado (E/V). A primeira avaliação foi feita com relação ao pH e à concentração do eletrólito, utilizando o filme de **PANI** pura como parâmetro **FIGURA 47A-B**. Em seguida, apresentamos os voltamogramas

cíclicos comparativos entre **BP-1**, **PANI-1-3** e **BP-PANI-1**, mostrados na **FIGURA 47C**. Todas as medidas foram realizadas sob fluxo de $N_{2(g)}$ e velocidade de varredura (v) de 10 mV s^{-1} .

FIGURA 47. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DA PANI-1-3 EM (A) DIFERENTES pHs E (B) CONCENTRAÇÕES DO ELETRÓLITO NaCl E (C) VOLTAMOGRAMAS DE TODOS OS MATERIAIS NAS MELHORES CONDIÇÕES - ELETRÓLITO NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3. VEL. VARREDURA = 10 mV s^{-1} ; vs Ag/AgCl.



FONTE: O autor (2020).

Em geral, os voltamogramas cíclicos da **PANI** pura apresentaram dois processos redox reversíveis, característicos do polímero condutor. Os pares redox A/A' e B/B', em torno de 0,15 e 0,50 V, referem-se aos processos de oxidação leucoemeraldina/esmeraldina e esmeraldina/pernigranilina,^[223] respectivamente.

A **FIGURA 47A** apresenta as voltametrias cíclicas da **PANI-1** em meio aquoso de NaCl com diferentes pHs. É conhecido que a **PANI**, quando em sistemas aquosos, requer alta concentração de prótons para promover os processos redox,^[169] o que condiz com o aumento dos picos dos voltamogramas observado com a redução do pH da solução eletrolítica. Já as diferentes concentrações de eletrólito não resultaram

em diferenças significativas, como observado na **FIGURA 47B**. Assim, as condições foram otimizadas e determinou-se NaCl 0,5 mol L⁻¹ e pH ajustado à 3 para realizar os estudos com o restante dos materiais.

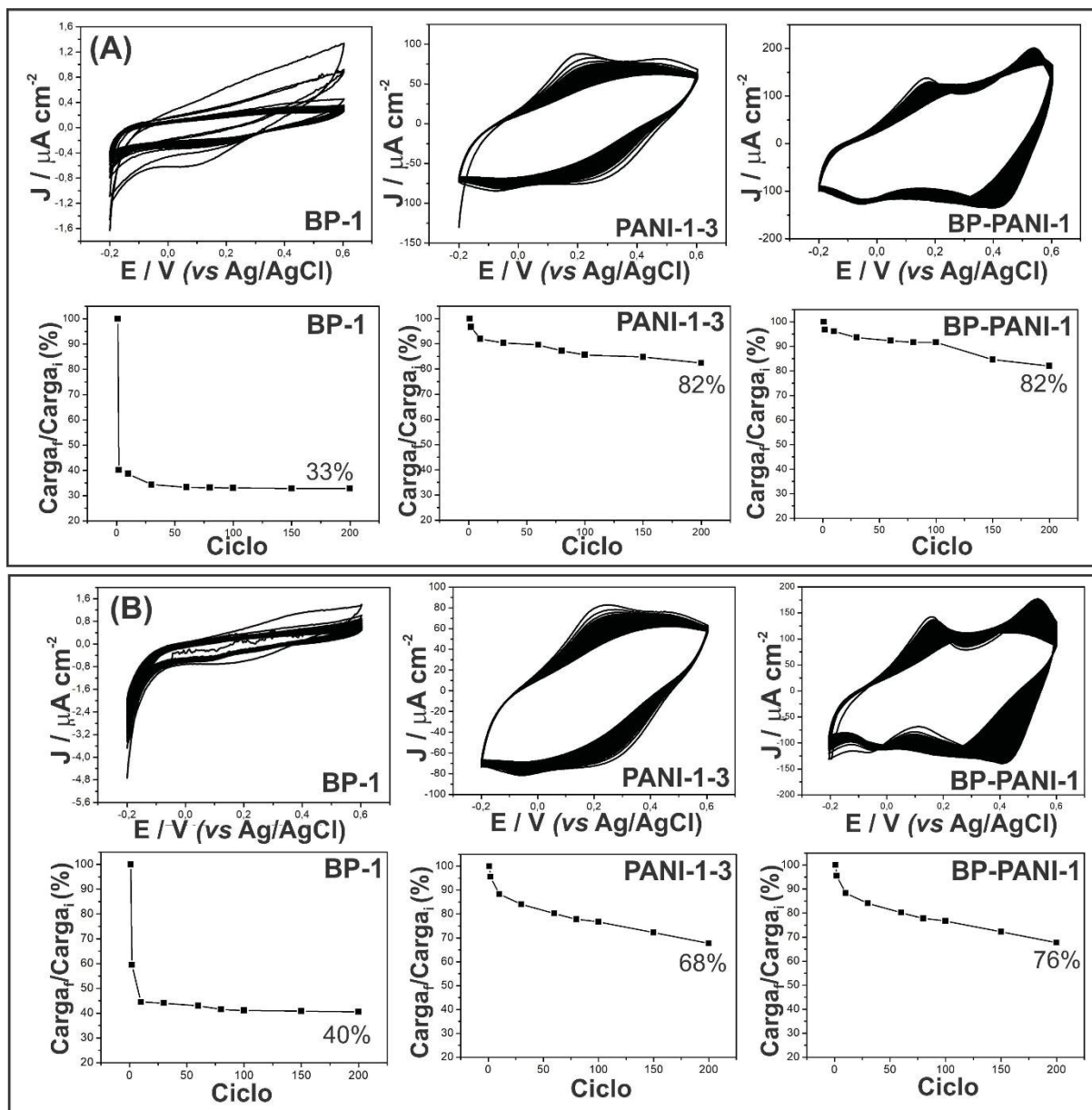
Ao comparar os perfis de polímero puro com o compósito na **FIGURA 47C**, pode-se observar um aumento na densidade de corrente, bem como uma melhor definição e estreitamento dos picos. Isso pode implicar uma maior contribuição faradaica e uma maior reversibilidade dos processos após a inserção do **BP**.

O voltamograma cíclico do **BP** puro, apresentado em detalhes na **FIGURA 47D**, exibe um único processo (C/C'), com densidade de corrente muito baixa e pouca definição. A atribuição desse processo se torna difícil, uma vez que a caracterização eletroquímica do **BP** em meio aquoso tem sido pouco explorada na literatura. Recentemente, Pumera e colaboradores^[224] reportaram a caracterização eletroquímica desse material em eletrólito de tampão fosfato com oxigênio dissolvido. Os resultados atestaram a degradação do **BP**, uma vez que um processo irreversível em aproximadamente 0,6 V (vs Ag/AgCl), atribuído à oxidação do P para P(V), foi verificado. Em nosso caso, o **BP-1** apresentou um processo reversível, indicando que uma situação diferente está acontecendo.

É conhecido que o **BP** possui uma distância interplanar apropriada para acomodar íons Na⁺,^[225] além de ser capaz de formar estruturas do tipo ligas (Na_xP_y).^[226, 227] Assim, o processo observado pode estar relacionado a qualquer um desses fenômenos. De fato, Sang Soo Han e colaboradores^[228] verificaram, através de cálculos teóricos, que o mecanismo de sódioção do **BP** pode inicialmente envolver a intercalação/desintercalação de íons Na⁺ na estrutura do material, seguida pelos processos de formação e destruição de ligas (*alloying/de-alloying*).

Após a determinação dos parâmetros eletroquímicos, realizamos a avaliação da estabilidade dos materiais, principalmente com o objetivo de verificar a capacidade de resistência do **BP**. Realizamos essa etapa do trabalho tanto na presença quanto na ausência de fluxo de N_{2(g)}, almejando avaliar o comportamento dos filmes após serem submetidos a 200 ciclos voltamétricos, em ambas as situações. A **FIGURA 48** apresenta os resultados do compósito **BP-PANI-1** em comparação com **BP-1** e **PANI-1-3**, das medidas realizadas na presença e ausência de atmosfera inerte.

FIGURA 48. 200 CICLOS VOLTAMÉTRICOS E DADOS DE % DA RELAÇÃO ENTRE CARGA FINAL (200º CICLO) E INICIAL (1º CICLO) DOS VOLTAMOGRAMAS OBTIDOS NO ESTUDO DA ESTABILIDADE, RESPECTIVAMENTE, DAS MEDIDAS REALIZADAS (A) NA PRESENÇA E (B) AUSÊNCIA DE FLUXO DE $N_2(g)$, ELETRÓLITO NaCl 0,5 mol L⁻¹, pH 3. VEL. VARREDURA = 10 mV s⁻¹; vs Ag/AgCl.



FONTE: O autor (2020).

De forma geral, sob fluxo de $N_2(g)$ (**FIGURA 48A**) os materiais apresentaram estabilidades um pouco superiores das realizadas sem fluxo de gás inerte (**FIGURA 48B**). Inicialmente, observamos perdas de cerca de 67 e 60% da resposta eletroquímica do **BP-1**, nas condições com e sem fluxo de gás inerte respectivamente. Além dessa perda significativa, podemos observar que ela ocorre muito rapidamente, já a partir do segundo ciclo voltamétrico, confirmando a natureza altamente instável

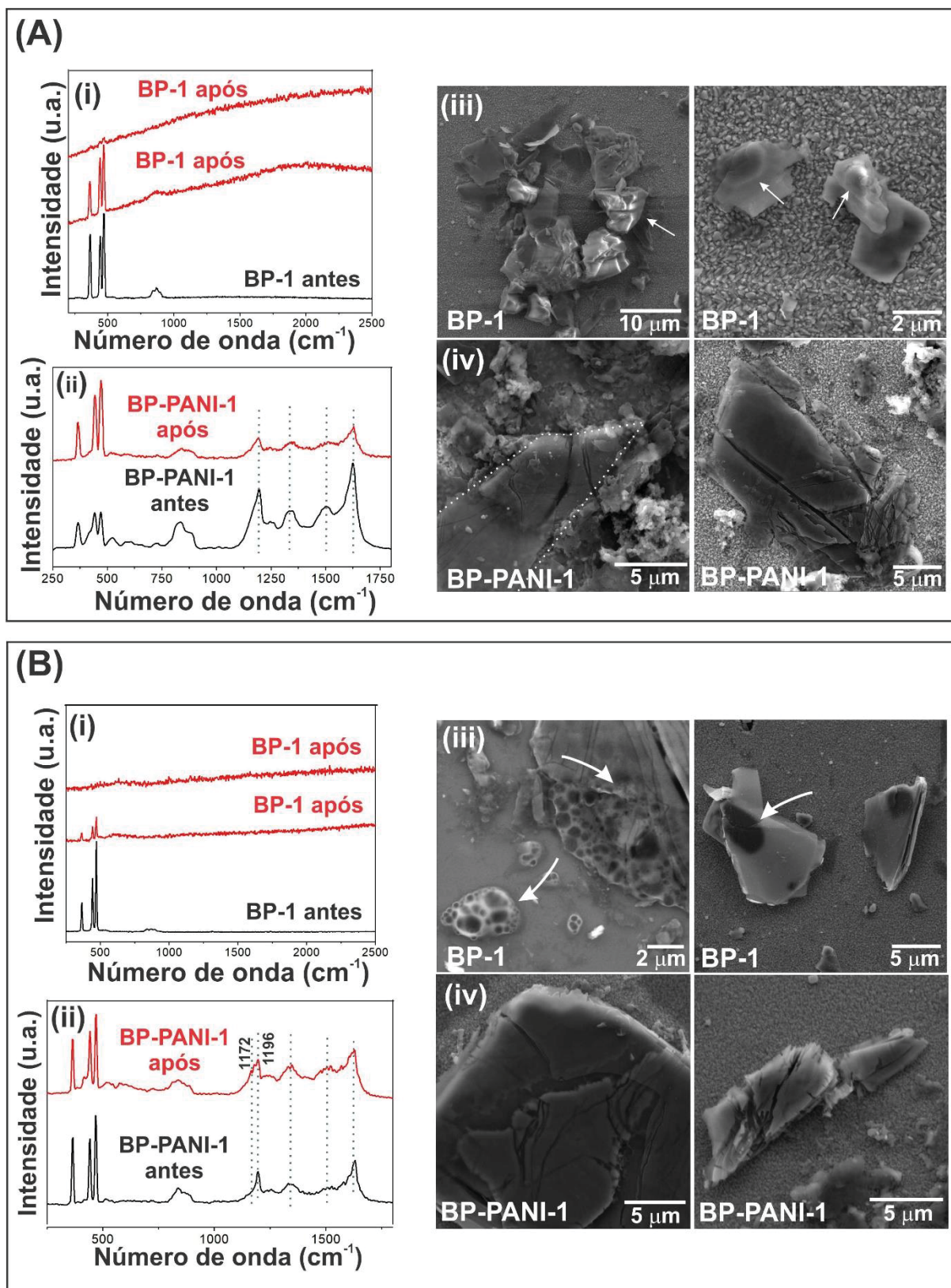
desse material. Com relação ao polímero e ao compósito, na **FIGURA 48A**, não são verificadas diferenças significativas entre os voltamogramas, e uma perda de apenas cerca de 20% nos dois casos. Essa baixa perda reflete uma boa estabilidade, esperada para a **PANI**,^[229, 230] e indica que a estabilidade do filme compósito não foi prejudicada pela presença do **BP**. Com relação à estabilidade desses filmes quando realizada na ausência de $N_{2(g)}$ (**FIGURA 48B**), é interessante notar a menor perda da resposta eletroquímica do compósito com relação ao polímero puro, de aproximadamente 32% para a **PANI** e apenas 24% para o **BP-PANI**. A maior estabilidade do compósito pode estar relacionada à boa interação entre os materiais. Nesse caso, o **BP** tem a capacidade de estabilizar as cadeias da **PANI**, prevenindo sua reticulação e consequente redução da eficiência eletroquímica do polímero. Esse fato corrobora com as discussões anteriores, baseadas na espectroscopia Raman e MEV.

Outro fato interessante a ser observado é que os materiais de **PANI** e **BP-PANI** apresentam uma perda mais significativa até os primeiros 15-20 ciclos, sendo mais suave posteriormente. Isso pode indicar o alcance da estabilidade eletroquímica dos materiais após esses ciclos. De fato, mudanças estruturais podem ocorrer nas primeiras ciclagens dos materiais, até que se atinja a organização estrutural final, comportando com maior reprodutibilidade o armazenamento de cargas nos filmes.

As caracterizações realizadas após as medidas de estabilidade foram essenciais para explicar o comportamento voltamétrico observado e confirmar os resultados interessantes obtidos e estão apresentados na **FIGURA 49**.

Os espectros Raman apresentados na **FIGURA 49** mostram a caracterização do **BP-1** e **BP-PANI-1** antes e após a estabilidade realizada na presença (**FIGURA 49Ai-ii**) e ausência (**FIGURA 49Bi-ii**) de gás inerte, respectivamente. Nota-se que, para o **BP** puro, após os 200 ciclos voltamétricos são encontrados pontos característicos do material em processo, ou em completo estágio de degradação, verificado pelos dois espectros ruidosos apresentados, de diferentes regiões da amostra, e pela baixa intensidade das bandas do material, independente da presença ou ausência de fluxo de $N_{2(g)}$.

FIGURA 49. MEDIDAS (A) COM E (B) SEM FLUXO DE $N_2(g)$: (i-ii) ESPECTROS RAMAN ANTES E APÓS 200 CICLOS VOLTAMÉTRICOS E (iii-iv) IMAGENS MEV APÓS OS 200 CICLOS, DAS AMOSTRAS DE BP-1 E BP-PANI-1.



FONTE: O autor (2020).

Os espectros Raman dos filmes compósitos mostram as bandas características do **BP** mesmo após os ciclos voltamétricos, tanto na presença de atmosfera inerte quanto na ausência, confirmando a presença do **BP** na amostra. Com relação ao compósito que passou pela estabilidade com fluxo de $N_{2(g)}$ (**FIGURA 49Aii**), ao comparar os espectros antes e após, não identificamos mudanças consideráveis com relação ao deslocamento ou intensidade das bandas, nem mesmo com relação a nitidez e definição dos espectros. Quando comparamos os espectros antes e após do material cuja estabilidade ocorreu na ausência de gás inerte (**FIGURA 49Bii**), algumas poucas mudanças são identificadas, como o alargamento da banda em 1196 cm^{-1} , indicando o aumento da intensidade da banda em 1172 cm^{-1} , ou seja, o aumento da contribuição da sua forma bipolarônica.

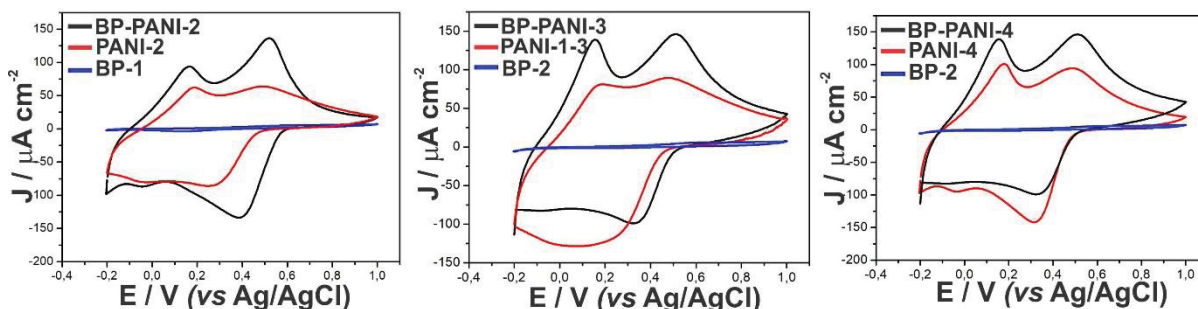
Por fim, o MEV em ambos os casos corrobora o observado por Raman, sendo que para o **BP** puro foi possível identificar o material em diferentes estágios de degradação, como indicado pelas flechas nas imagens (**FIGURA 49A-Biii**). Os filmes compósitos, por sua vez, mostram os *flakes* de **BP** em bom estado de conservação (**FIGURA 49A-Biv**).

As poucas mudanças verificadas para os compósitos (quase nulas), indicam de fato que as ciclagens iniciais não necessariamente estão afetando os materiais de maneira danosa, podendo estar apenas afetando na acomodação estrutural dos mesmos.

De maneira geral, mesmo tendo sido observada uma perda de estabilidade um pouco maior para os materiais cuja estabilidade ocorreu sem gás inerte, essa diferença não é significativa nem indica uma desvantagem de forma a evitar que as avaliações eletroquímicas possam ser realizadas sem a presença de $N_{2(g)}$. Água na presença de $O_{2(g)}$ é considerada um dos meios mais agressivos para o **BP**, e a possibilidade de usar o material **BP-PANI-1** em aplicações eletroquímicas nesse meio, sem que sejam detectadas degradações do material, é extremamente interessante.

Dessa forma, após ter constatado a estabilidade química e eletroquímica do **BP** quando protegido pela **PANI** (compósito **BP-PANI-1**), mesmo quando exposto a diversos ciclos voltamétricos em eletrólito aquoso e atmosfera ambiente, optamos por realizar a caracterização e estabilidade dos demais materiais (sínteses 2, 3 e 4) nas mesmas condições, sem uso de gás inerte. Os resultados obtidos estão apresentados na **FIGURA 50**.

FIGURA 50. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DAS AMOSTRAS INDICADAS, EM ATMOSFERA AMBIENTE. ELETRÓLITO NaCl 0,5 mol L⁻¹, pH 3. VEL. VARREDURA = 10 mV s⁻¹; vs Ag/AgCl.



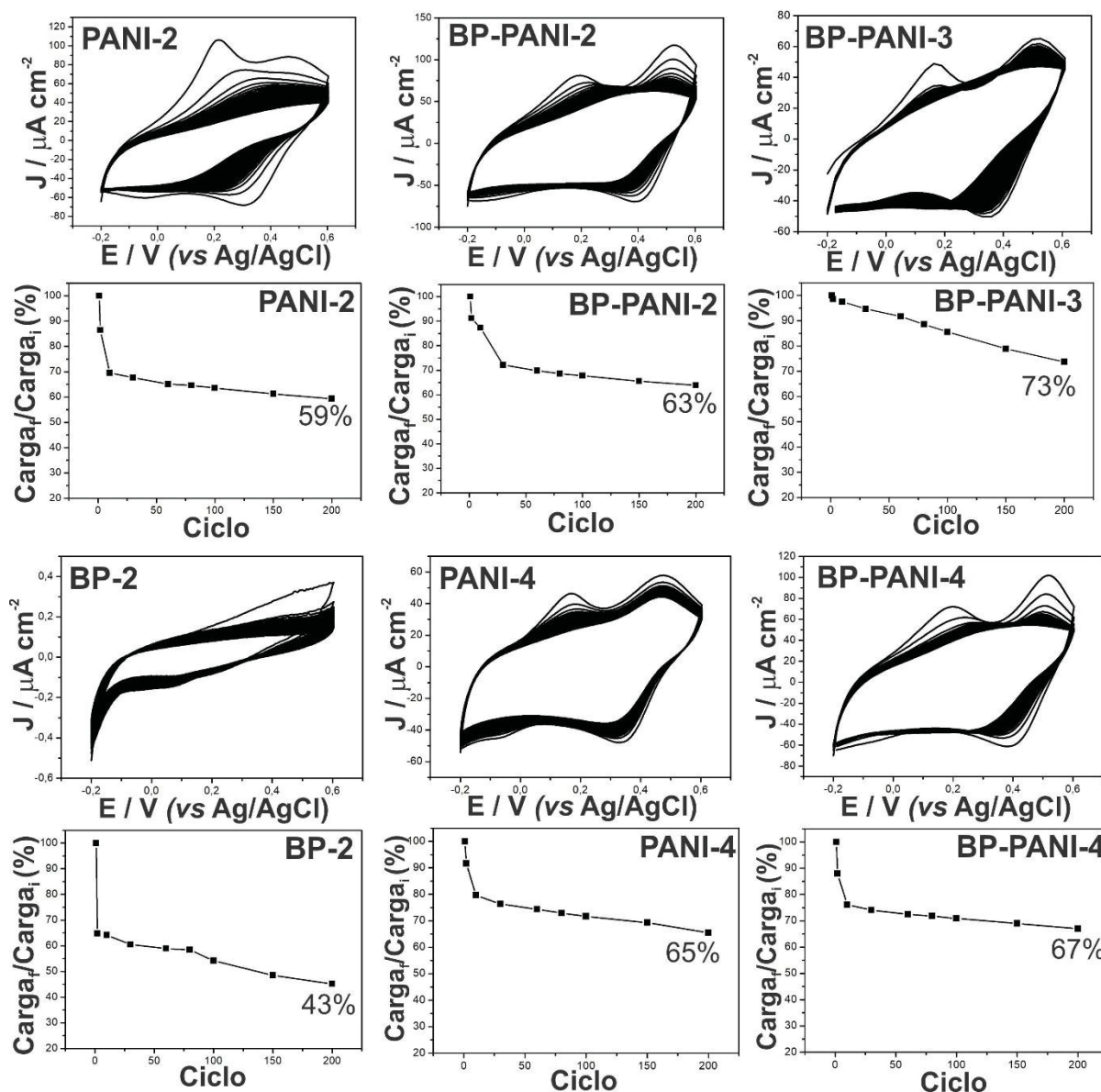
FONTE: O autor (2020).

Com base nos voltamogramas exibidos, em geral, observamos as mesmas características já verificadas a partir da **FIGURA 47**: (i) o **BP** puro possui uma densidade de corrente muito menor que os demais materiais e (ii) os voltamogramas de **BP-PANI** indicam um aumento da contribuição faradaica quando comparados aos da **PANI** pura, evidenciado pelo aumento da densidade de corrente dos picos, bem como o estreitamento e melhor definição dos mesmos.

Depois da caracterização eletroquímica de todos os materiais, os filmes das sínteses 2, 3 e 4, foram também avaliados com relação à estabilidade voltamétrica. Os resultados estão apresentados na **FIGURA 51**. Assim como verificado para o **BP-1**, os resultados obtidos com o **BP-2** refletem a instabilidade desse material puro, mostrando uma elevada perda da atividade eletroquímica já nos ciclos voltamétricos iniciais.

Comparando-se as amostras controle de **PANI** com seus respectivos compósitos **BP-PANI**, não são identificadas diferenças significativas com relação à estabilidade dos materiais. Entretanto, se compararmos os compósitos entre si, inclusive com o **BP-PANI-1** já apresentado na **FIGURA 48**, notamos que os materiais **BP-PANI-2** e **BP-PANI-4** apresentam perda da resposta eletroquímica de 37% e 33%, respectivamente, enquanto que o **BP-PANI-1** e **BP-PANI-3** permaneceram entre 24 e 27% após os 200 ciclos voltamétricos. Isso pode estar relacionado à estabilização que o **BP** promove nas cadeias da **PANI**, bem como à maior homogeneidade do polímero formado nesses compósitos, como verificado por Raman nos espectros apresentados nas **FIGURA 28** e **FIGURA 31**.

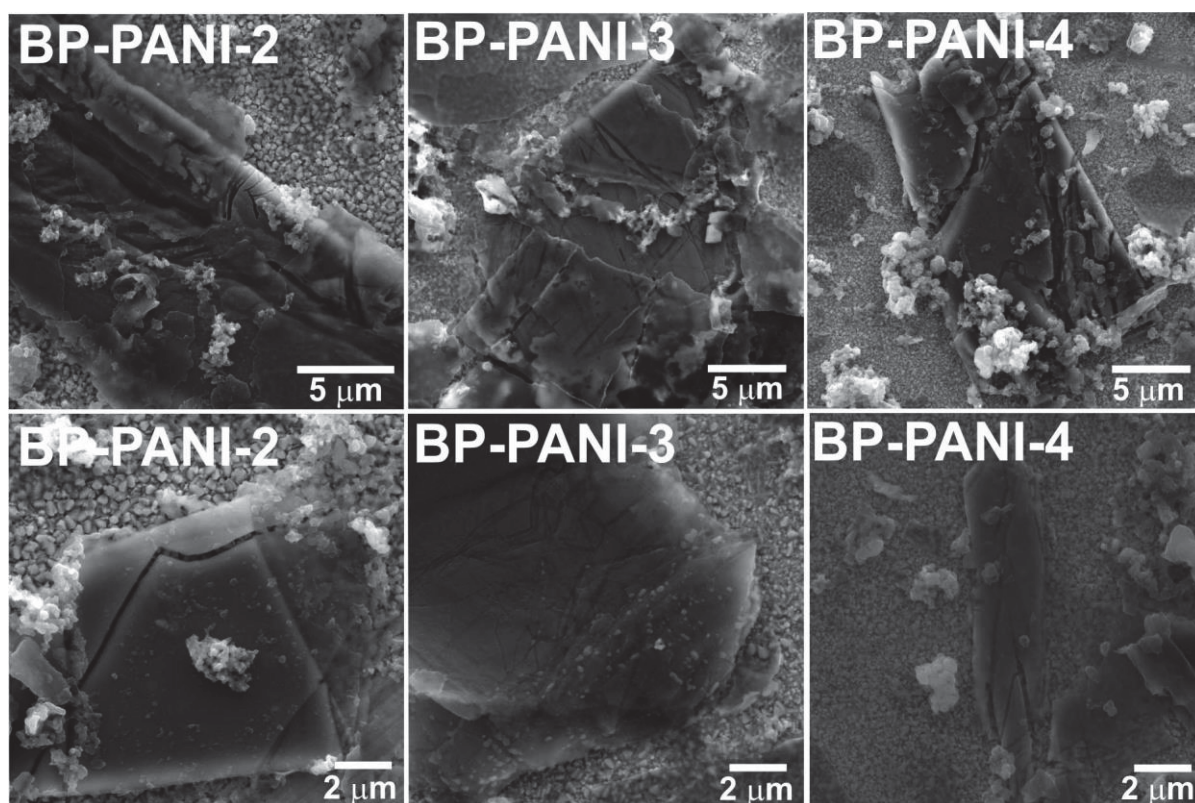
FIGURA 51. 200 CICLOS VOLTAMÉTRICOS JUNTAMENTE COM OS GRÁFICOS DA RELAÇÃO ENTRE CARGA FINAL E INICIAL DOS VOLTAMOGRAMAS DO ESTUDO DE ESTABILIDADE DOS FILMES INDICADOS. ELETRÓLITO NaCl 0,5 mol L⁻¹, pH 3. VEL. VARREDURA = 10 mV s⁻¹; vs Ag/AgCl, ATMOSFERA AMBIENTE.



FONTE: O autor (2020).

O estudo de estabilidade apresentado na **FIGURA 51** também envolveu a caracterização dos materiais após os 200 ciclos voltamétricos. De modo geral, a partir da **FIGURA 52** as imagens de MEV dos diferentes filmes mostra a presença de diversos *flakes* de **BP**, na presença de **PANI**, como já discutido e observado para o **BP-PANI-1**.

FIGURA 52. IMAGENS DE MEV DOS FILMES BP-PANI-2, BP-PANI-3 E BP-PANI-4 APÓS 200 CICLOS VOLTAMÉTRICOS.



FONTE: O autor (2020).

Uma vez tendo as caracterizações de todos os materiais bem estabelecidas, assim como a confirmação da elevada capacidade protetiva da **PANI** frente a instabilidade química e eletroquímica do **BP**, avaliamos as propriedades dos filmes como cátodos de baterias aquosas.

3.5 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS COMPÓSITOS COMO MATERIAIS CATÓDICOS DE BATERIAS AQUOSAS

Para avaliação dos filmes com relação ao seu desempenho como material catódico de baterias aquosas, foram realizadas medidas de carga e descarga (CD). Essas medidas geram curvas, à corrente constante, que permitem calcular a capacidade dos filmes (**Equação 1**, seção 2), que é a quantidade de carga que o material é capaz de armazenar. Para isso, inicialmente os potenciais de corte das medidas de CD precisam ser definidos. Os processos faradaicos do material eletroativo governam o acúmulo de cargas em baterias, dessa forma, a janela de potencial escolhida deve conter esses processos. Em sistemas aquosos, o próprio

eletrólito torna-se um fator limitante em decorrência da possibilidade de ocorrer a eletrólise da água caso potenciais suficientemente anódicos ou catódicos sejam aplicados. Além disso, no caso da **PANI**, potenciais acima de 0,6V devem ser evitados uma vez que o polímero se torna instável em sistemas aquosos e pode sofrer degradação.^[231] Devido a isso, foram escolhidos potenciais de corte entre 0,0V e 0,6V, faixa que insere o primeiro par redox observado nas VCs de todos os materiais, relacionados ao processo de transição leucoesmeraldona/esmeraldina na PANI. A medida de CD tem relação direta com o perfil voltamétrico dos materiais, uma vez que o tempo que a janela de potencial levará para ser varrida pela corrente aplicada depende diretamente da carga acumulada em cada ponto, ou seja, da presença dos processos faradaicos. Assim, os perfis terão patamares mais ou menos definidos de acordo com os picos dos processos redox da voltametria cíclica.

As curvas de descarga e os valores de capacidade obtidos a partir das medidas em diferentes densidades de corrente aplicadas às amostras resultantes da rota de síntese 1 estão presentes na **FIGURA 53A** e **FIGURA 53B**, respectivamente.

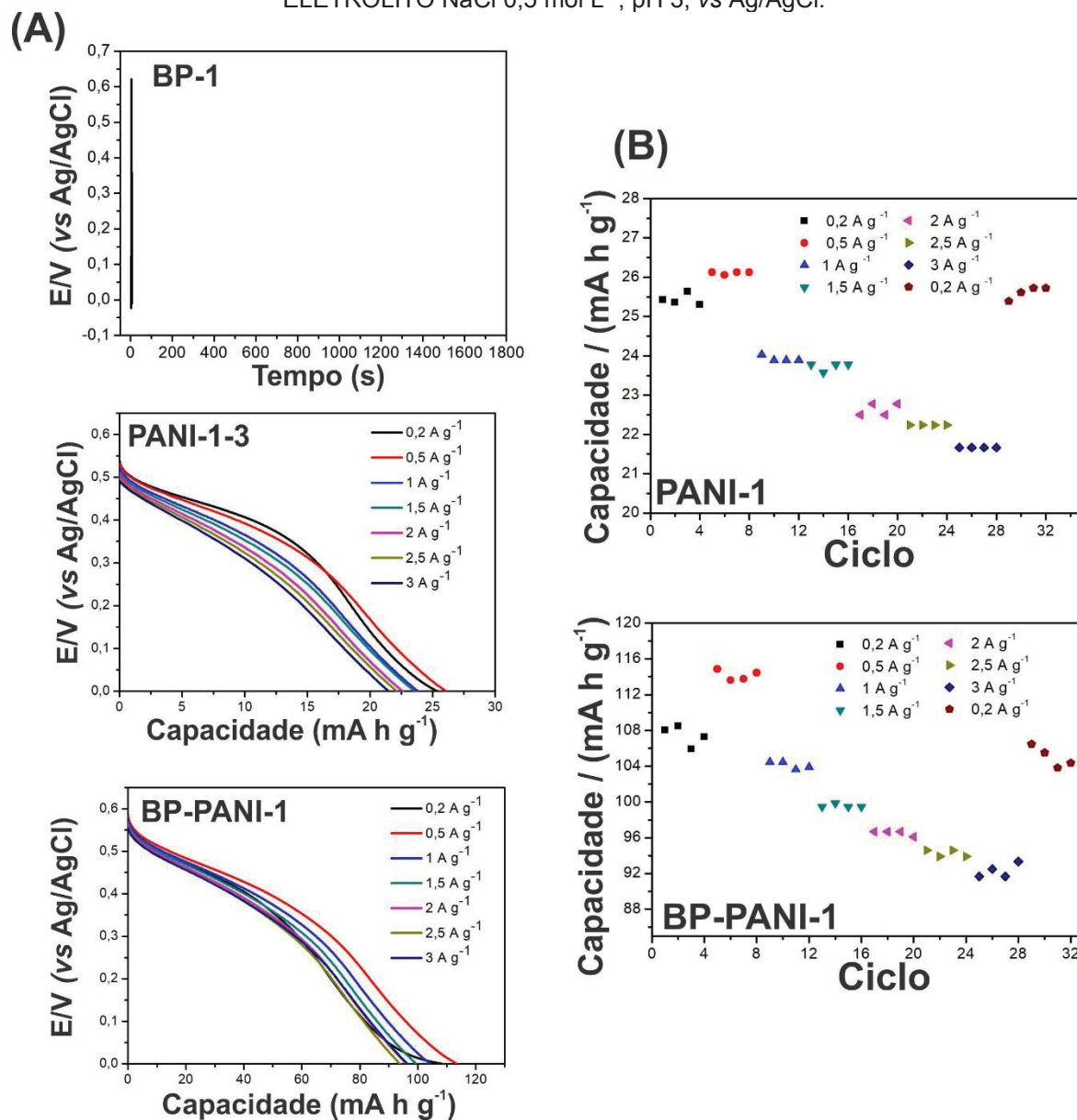
Na **FIGURA 53A**, com relação ao **BP-1**, nenhum resultado significativo foi obtido, devido à sua elevada instabilidade, como pôde ser observado na curva apresentada. Baseado nisso, não foram realizadas medidas posteriores com esse material, uma vez que não seria possível adquirir informações relevantes.

Em geral, para as amostras de **PANI-1-3** e **BP-PANI-1**, é possível observar curvas com perfis tanto similares a baterias, mais próximos de platôs,^[165] quanto de pseudocapacitores.^[232] Discussões adiante se aprofundarão mais buscando compreender os processos eletroquímicos envolvidos nesse sistema. É importante ressaltar ainda que os maiores valores de capacidade encontrados foram para o compósito, chegando até cerca de 120 mA h g⁻¹.

A **FIGURA 53B** mostra a variação da capacidade dos materiais de acordo com a densidade de corrente aplicada. Analisando em mais detalhes, verificamos que para a densidade de 0,5 A g⁻¹, ao invés da redução da capacidade, nota-se um aumento para todos os materiais. Nesse tipo de avaliação seria esperado que, à medida que a densidade de corrente aumenta, a capacidade do material de armazenar carga reduza. Isso deve acontecer devido à limitação da velocidade com que ocorre a entrada e saída dos portadores de carga do material. O comportamento observado aqui pode indicar alguma mudança na estrutura dos materiais com a

ciclagem, que acaba por permitir uma maior capacidade de armazenamento de cargas para os filmes.

FIGURA 53. (A) CURVAS DE DESCARGA DO BP-1, EM FUNÇÃO DO TEMPO, E DA PANI-1-3 E BP-PANI-1 EM FUNÇÃO DA CAPACIDADE ESPECÍFICA E (B) REPETIBILIDADE DAS MEDIDAS DE CAPACIDADE AO LONGO DOS CICLOS EM DIFERENTES DENSIDADES DE CORRENTE. ELETRÓLITO NaCl 0,5 mol L⁻¹, pH 3; vs Ag/AgCl.

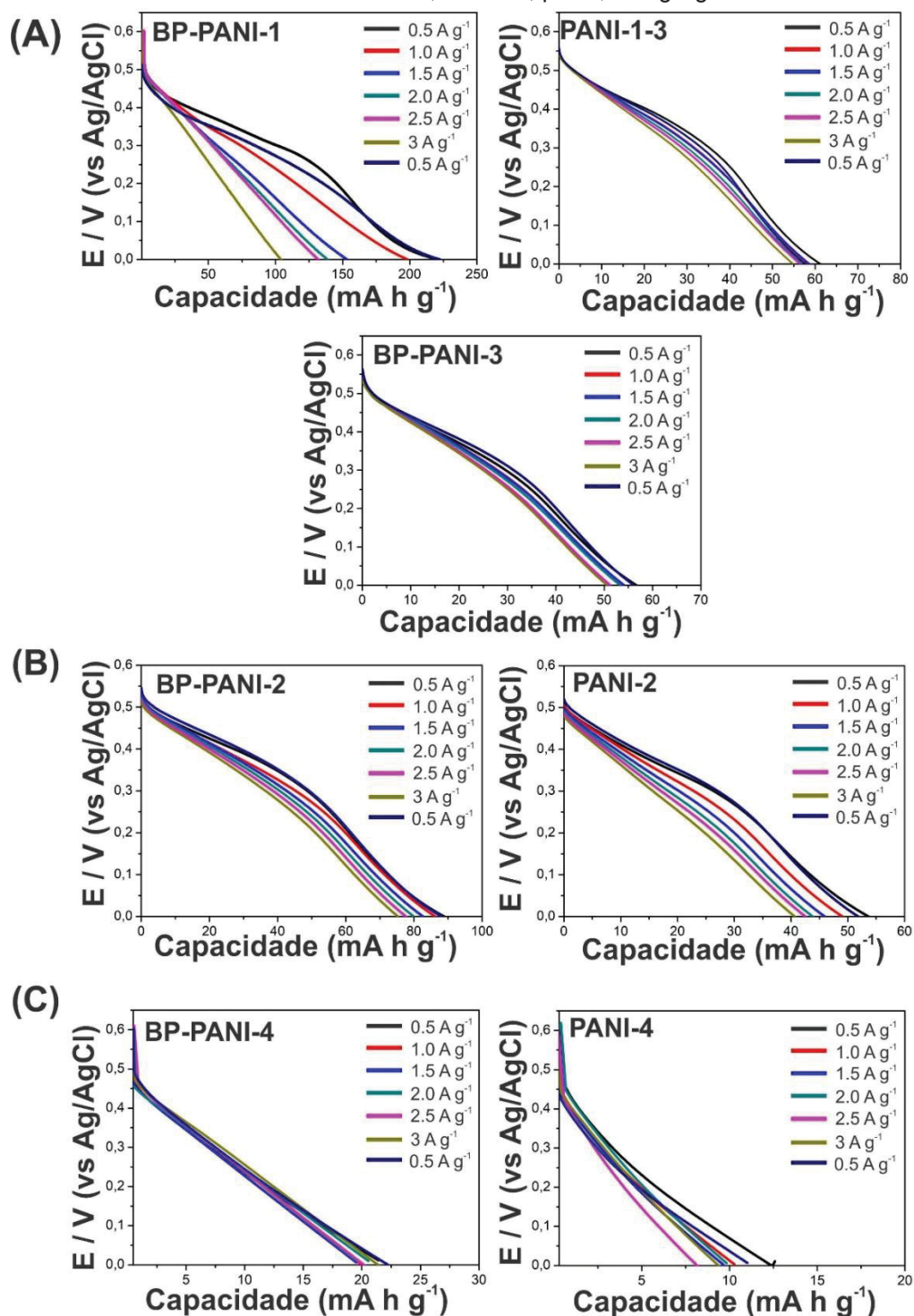


O autor (2020).

De fato, esse dado corrobora com o observado nas **FIGURA 48** e **FIGURA 51**, que mostraram que os filmes atingem uma certa estabilidade eletroquímica após passar pelos primeiros ciclos voltamétricos. Dessa forma, antes das análises de CD de todos os filmes, optamos por realizar um tratamento prévio por voltametria cíclica,

por 15 ciclagens a 10 mV s^{-1} , de forma a garantir a manutenção da resposta eletroquímica dos materiais. As curvas de descargas obtidas após essa etapa estão apresentadas na **FIGURA 54**.

FIGURA 54. CURVAS DE DESCARGA DA PANI PURA E SEUS RESPECTIVOS COMPÓSITOS REFERENTES À SÍNTESE (A) 1 E 3, (B) 2 E (C) 4, EM FUNÇÃO DA CAPACIDADE (mA h g^{-1}) UTILIZANDO AS DIFERENTES DENSIDADES DE CORRENTE DESCRITAS. ELETRÓLITO NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3.; vs Ag/AgCl.



FONTE: O autor (2020).

Os resultados apresentados mostram que o filme **BP-PANI-1** se destaca frente a todos os demais materiais, enquanto a amostra **BP-PANI-4** exhibe os piores valores de capacidade, muito abaixo de todos os filmes. Como observado pela espectroscopia Raman e pelas imagens de MEV, na seção 3.2, esse processo resulta em um polímero com cadeias mais desestruturadas e até mesmo, mais curtas. Uma vez que os sítios eletroativos dos polímeros condutores aumenta com o aumento das cadeias,^[233] seria esperado que esse material apresentasse a menor capacidade de acumular carga.

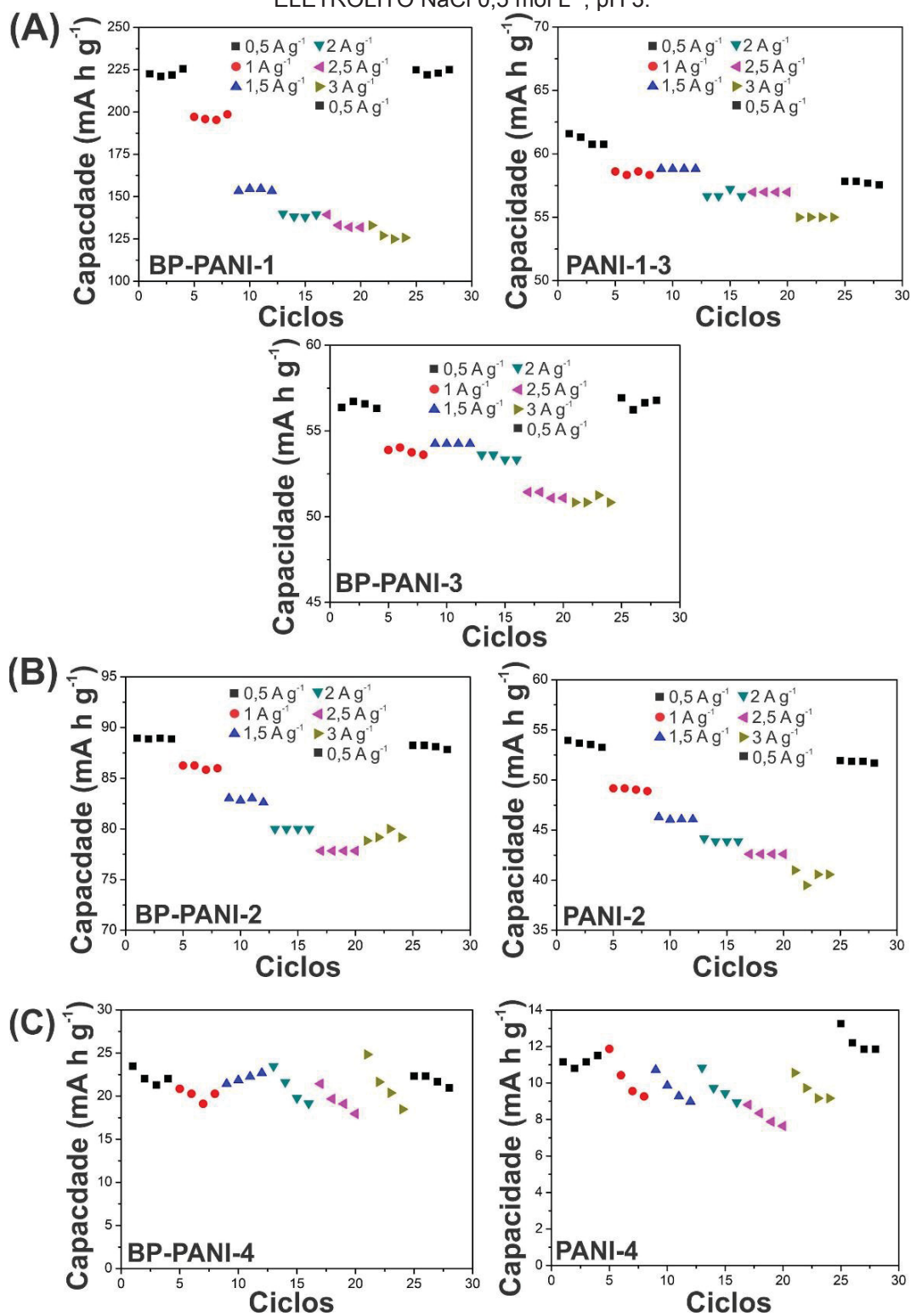
Outro fato interessante a ser notado é a mudança drástica no perfil das curvas quando se vai do primeiro para o último material apresentado, indo de perfis mais similares à bateria, mostrando a formação de platôs, até perfis mais lineares, característicos de capacitores.

Com relação aos compósitos e suas amostras controle de **PANI** pura, verifica-se, em geral, a maior capacidade dos filmes compósitos, indicando que, claramente, o **BP** está contribuindo para o aumento do acúmulo de cargas.

Na **FIGURA 55** estão apresentadas as curvas de capacidade ao longo de 28 ciclos, mostrando o comportamento dos filmes de acordo com as diferentes densidades de corrente empregadas.

Assim como relatado na **FIGURA 53**, verificamos aqui uma variação da capacidade de acordo com a taxa de CD utilizada para as medidas. Os materiais resultantes das sínteses 1, 2 e 3 apresentaram o comportamento esperado, da redução da capacidade com o aumento das respectivas densidades de corrente, como já discutido anteriormente. Além disso, constatamos a boa repetibilidade das medidas ao longo dos ciclos, ou seja, pouca variação em uma mesma taxa. Ainda, ao fim, quando a taxa é restaurada à inicial, a capacidade específica do eletrodo é revertida para a original, indicando boa reversibilidade dos materiais. Destacamos os valores de capacidade obtidos com o filme **BP-PANI-1**, que atingiu cerca de 200 mA h g^{-1} , quase 4 vezes maior que sua amostra controle de **PANI**, e manteve valores impressionantes (120 mA h g^{-1}) mesmo quando submetido às mais altas densidades de corrente.

FIGURA 55. DADOS DE REPETIBILIDADE DAS MEDIDAS DE CAPACIDADE AO LONGO DOS CICLOS EM DIFERENTES DENSIDADES DE CORRENTE DA PANI PURA E SEUS RESPECTIVOS COMPOSTOS REFERENTES À SÍNTESE (A) 1 E 3, (B) 2 E (C) 4. ELETRÓLITO NaCl 0,5 mol L⁻¹, pH 3.



O autor (2020).

Esses valores são muito satisfatórios quando comparamos com a performance de outros eletrodos baseados em **PANI**. Hua-Yu Shi e colaboradores^[169] relataram capacidades de 180 mA h g^{-1} à uma taxa de $0,2 \text{ A g}^{-1}$ para eletrodos de **PANI** modificada com grupos SO_3^- e SO_4^{2-} , Li Liu e colaboradores^[168] encontraram valores de cerca de 100 mA h g^{-1} para compósitos PANI/LiMn₂O₄ e Huang e colaboradores,^[167] capacidades de até 280 mA h g^{-1} à $0,2 \text{ A g}^{-1}$ para baterias aquosas de zinco. Com relação a outros materiais sendo utilizados como eletrodos com eletrólitos baseados em sódio, Hwan Lee e colaboradores^[234] reportaram, em NaClO₄, cátodos fornecendo capacidades de 100 mA h g^{-1} à 1 C . Vale ressaltar que esses trabalhos não utilizaram NaCl como eletrólito, que seria uma fonte muito mais barata e ambientalmente amigável de eletrólito. A **TABELA 5** apresenta os valores de capacidade calculados para todas as amostras, e um comparativo com alguns dos melhores materiais descritos na literatura para cátodos de baterias de íons Na⁺.

TABELA 5. DADOS DA LITERATURA REFERENTES A ELETRODOS PARA BATERIAS AQUOSAS DE Na⁺.^[17, 235-238]

Eletrodo	Eletrólito	Densidade de corrente	Capacidade específica (mA h g ⁻¹)	Ref.
KCo_{0,5}Cu_{0,5}Fe(CN)₆	Na ₂ SO ₄	$0,86 \text{ A g}^{-1}$	44	235
K_{0,27}MnO₂	Na ₂ SO ₄	$0,2 \text{ A g}^{-1}$	65	236
Na₃MnTi(PO₄)₃	Na ₂ SO ₄	$0,12 \text{ A g}^{-1}$	55	237
Na_{1,33}Fe[Fe(CN)₆]_{0,82}	Na ₂ SO ₄	$0,63 \text{ A g}^{-1}$	122	238
NTC/AP	NaCl	$0,67 \text{ A g}^{-1}$	150	17
BP-PANI*	NaCl	$0,5 \text{ A g}^{-1}$	200	-

*Este trabalho.

Com relação ao **BP**, a comparação com outros trabalhos da literatura torna-se limitada pelo fato de que não existem baterias aquosas baseadas nesse material. Até onde sabemos, nenhum trabalho reportou o uso do **BP** como eletrodo nesse tipo de bateria, sendo encontrado, majoritariamente, baterias orgânicas.

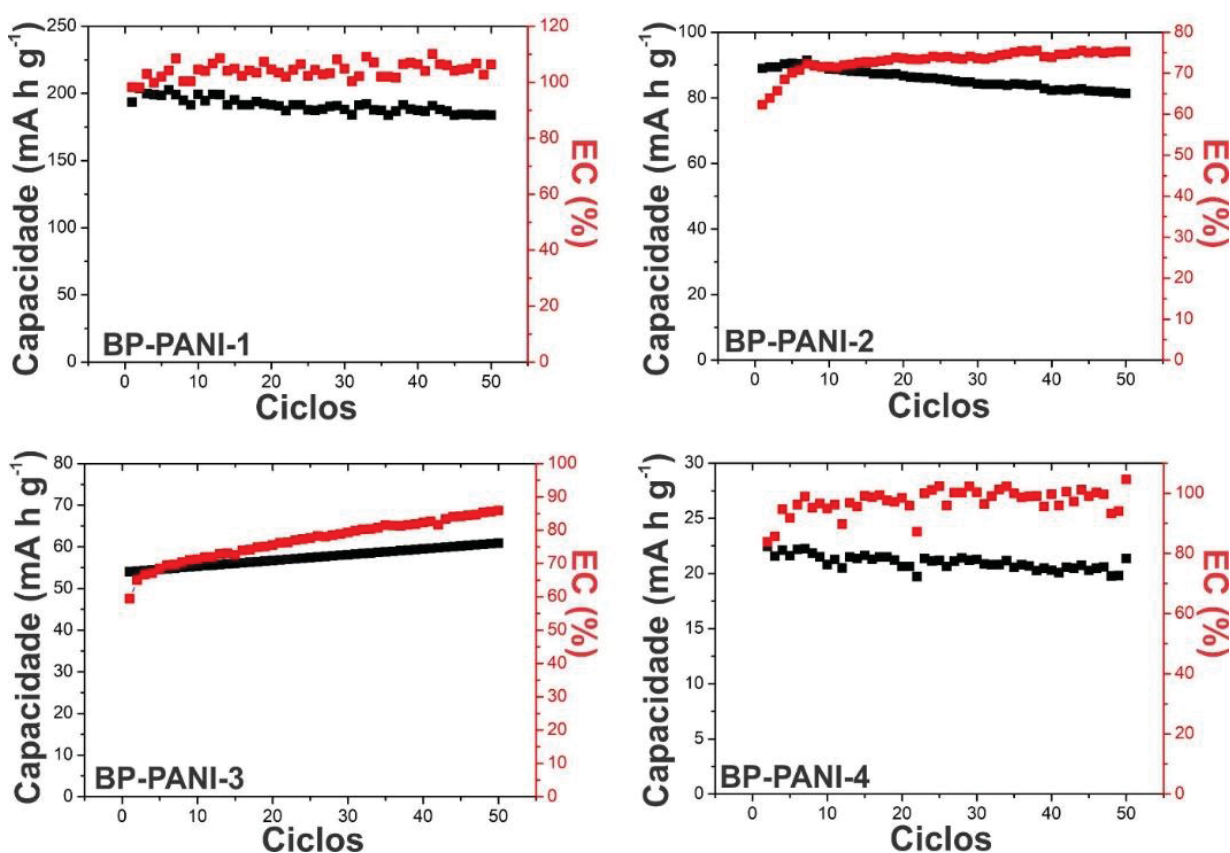
Por fim, notamos que os resultados apresentados pelos filmes resultantes da síntese 4, em que a anilina permanece durante 10h em sonicação com o **BP**, são os piores obtidos. Além dos valores de capacidade serem muito inferiores aos demais, como já discutido com base na **FIGURA 54**, eles não apresentaram repetibilidade ao

longo dos ciclos, indicando assim a inviabilidade do emprego desses filmes como eletrodos de baterias.

A **FIGURA 56** mostra os resultados de estabilidade dos filmes compósitos, indicando os valores de capacidade ao longo de 50 ciclos, juntamente com os dados de eficiência coulômbica (EC). A EC indica quanto da carga utilizada para carregar o material é aproveitada na descarga. Esse parâmetro é obtido a partir da razão entre descarga e carga, sendo 100% a eficiência ideal.

Em geral, observamos bons desempenhos com relação à estabilidade dos materiais, não sendo verificado grandes perdas da capacidade ao longo dos ciclos. A EC dos diferentes filmes, entretanto, apresentou variações de comportamento. O melhor desempenho encontrado foi para o **BP-PANI-1**, que manteve cerca de 100% de eficiência durante todo o tempo, enquanto os demais materiais se mantiveram em geral abaixo disso, indicando que mais carga é gerada do que utilizada nesses casos.

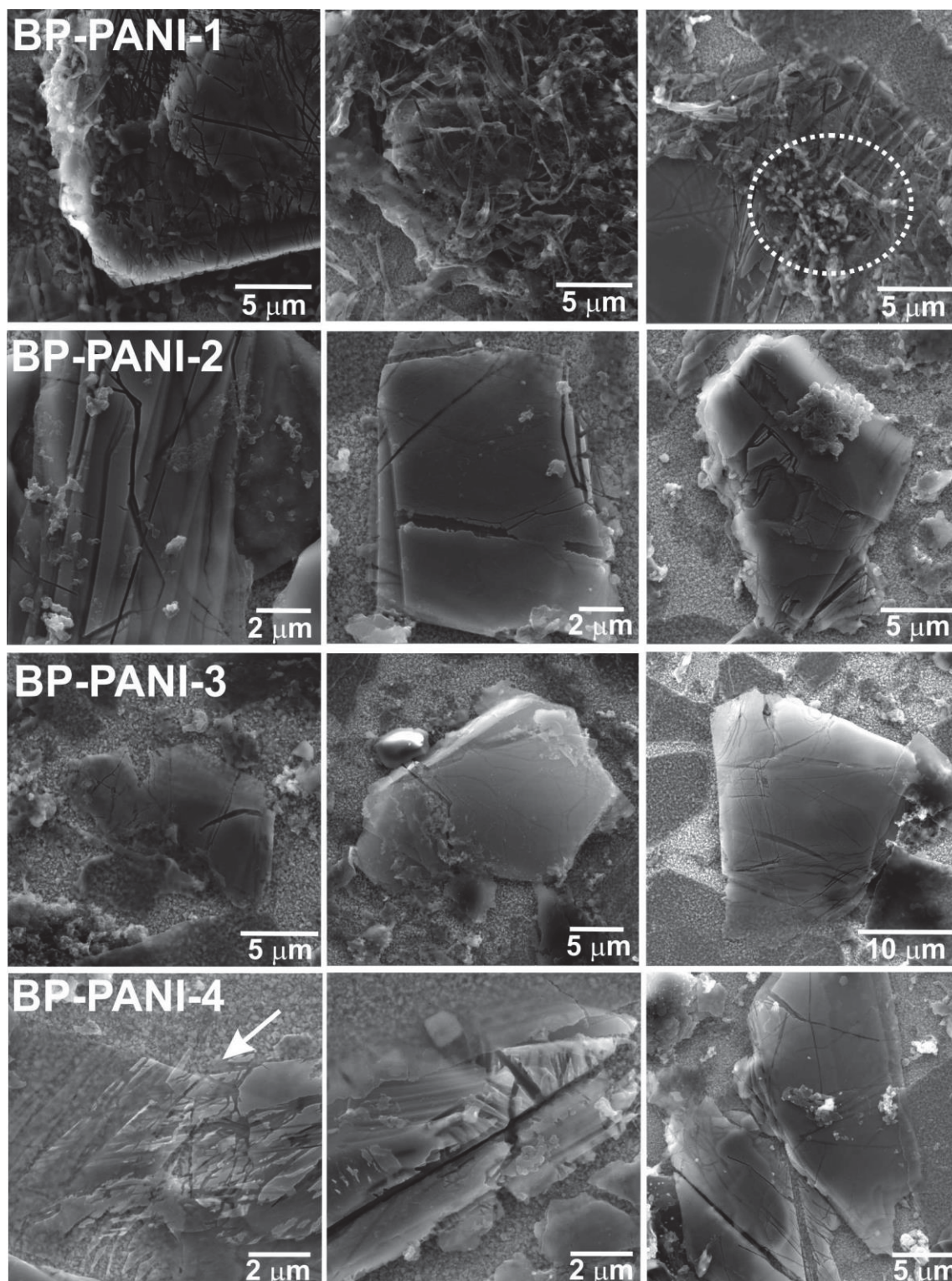
FIGURA 56. DADOS DE ESTABILIDADE (EIXO À ESQUERDA) E EFICIÊNCIA COULÔMBICA (EIXO À DIREITA) DOS COMPÓSITOS BP-PANI-1, BP-PANI-2, BP-PANI-3 E BP-PANI-4 AO LONGO DE 50 CICLOS.



O autor (2020).

Os filmes foram também caracterizados após o estudo da estabilidade dos materiais por CD, de modo a verificar a integridade dos filmes e, principalmente, do BP. As imagens de MEV obtidas estão apresentadas na **FIGURA 57**.

FIGURA 57. IMAGENS DE MEV DOS COMPÓSITOS BP-PANI-1, BP-PANI-2, BP-PANI-3 E BP-PANI-4 APÓS OS 50 CICLOS DE CD.



FONTE: O autor (2020).

Basicamente, *flakes* de **BP** foram encontrados em todas as amostras, em sua grande maioria sem indícios de degradação, com exceção de alguns casos, como verificado para o **BP-PANI-4**, indicado pela flecha. Algumas regiões dos filmes indicaram também vestígios da deterioração, ou modificação morfológica da **PANI**, como retratado pelo círculo branco na imagem do filme **BP-PANI-1**.

É interessante notar que mesmo nas regiões onde o polímero parece estar danificado, em decorrência dos ciclos de oxirredução, o **BP** aparece intacto. Isso pode indicar que mesmo os produtos da deterioração da **PANI**, ou da sua conversão a outras formas, podem estar auxiliando na proteção do material. De fato, já foi reportado na literatura que derivados da **PANI** sal esmeraldina podem também atuar como bons protetores contra a oxidação.^[162, 239]

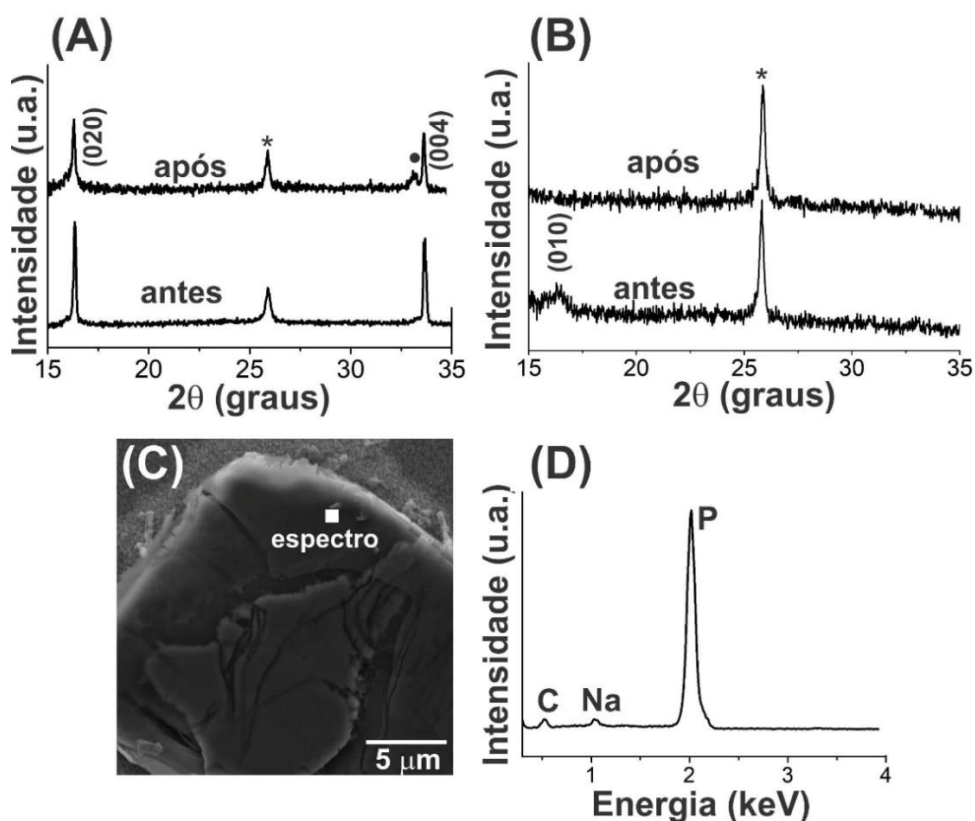
Até aqui, comprovamos a possibilidade de se utilizar filmes finos baseados em **BP** como eletrodos de bateria aquosas que, até onde sabemos, é um fato inédito. Acreditamos que diferentes fatores podem estar contribuindo para o desempenho de destaque do **BP-PANI-1**. Atuando como um estabilizante para as cadeias do polímero, o **BP** mostrou garantir a estrutura mais polarônica da **PANI**, beneficiando uma maior capacidade de armazenamento de carga.^[169] Além disso, o material conta com a contribuição dos mecanismos de armazenamento de energia do **BP**, que pode ir desde a hospedagem dos íons Na^+ , até o acúmulo de cargas na sua superfície.^[122]

Dessa forma, buscando explorar os mecanismos de atuação do compósito **BP-PANI-1**, em específico, alguns estudos e caracterizações adicionais foram realizados. Para isso, o filme submetido aos 200 ciclos voltamétricos, já descrito previamente, foi caracterizado também por EDS e DRX. Os resultados estão apresentados na **FIGURA 58**.

A **FIGURA 58A** apresenta os difratogramas do **BP-PANI-1** antes e após os 200 ciclos voltamétricos, evidenciando nos dois casos os picos relativos aos planos (020) e (004) do **BP** ortorrômbico.^[240] Não foram encontrados picos correspondentes ao polímero, devido à sua baixa cristalinidade.^[241] O pico com um asterisco se refere ao substrato utilizado para as medidas (FTO). Comparando os filmes antes e após os ciclos, um novo pico em aproximadamente $2\theta = 33^\circ$ (círculo preto) aparece, que poderia indicar a formação do NaP (JCPDS 321143). Além disso, o alargamento do pico correspondente ao plano (020), de FWHM = 0,14 para 0,18, pode indicar a intercalação dos íons Na^+ na rede do **BP**. Assim, sugere-se que o mecanismo de sódioção com o **BP** pode seguir dois diferentes mecanismos, como estimado por Sang

Soo Han e colaboradores,^[228] envolvendo tanto a intercalação de ions Na^+ quanto a reação entre ambos de modo a formar ligas binárias. Além disso, os difratogramas obtidos para as amostras de **PANI** pura, antes e após os 200 ciclos, apresentou apenas os picos referentes ao substrato (asterisco) e um pico de baixa intensidade (difratograma antes), que pode se referir ao plano (010) do polímero, que desaparece com a ciclagem eletroquímica, sugerindo perda de possível organização, como também observado pelas outras técnicas de caracterização previamente discutidas.^[242]

FIGURA 58. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO (A) BP-PANI-1 E (B) PANI-1-3, ANTES E APÓS OS 200 CICLOS VOLTAMÉTRICOS, JUNTAMENTE COM (C) IMAGEM MEV DO BP-PANI-1 E ESPECTRO EDS CORRESPONDENTE, APÓS OS 200 CICLOS. PICOS MARCADOS COM * EM (A) E (B) SE REFEREM AO SUBSTRATO (FTO).



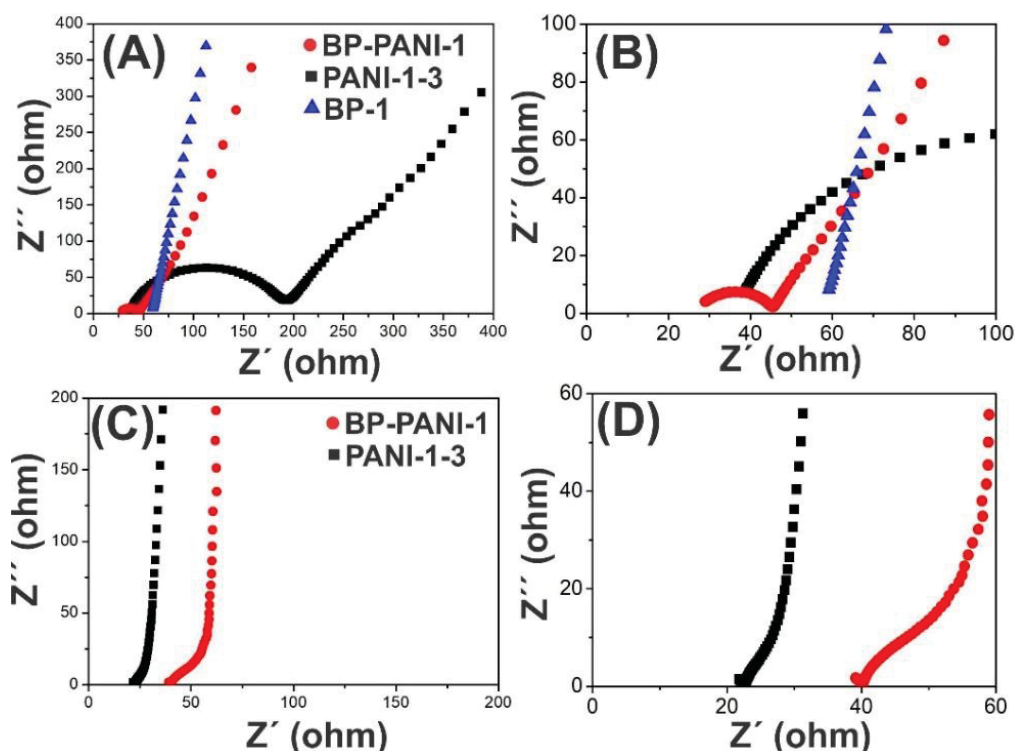
FONTE: O autor (2020).

A **FIGURA 58B-C** apresenta uma imagem de MEV do material após os 200 ciclos, já relatada anteriormente na **FIGURA 49**, juntamente agora com o espectro EDS adquirido no local indicado. Os resultados atestaram, além da natureza constituída de carbono e fósforo, a presença de sódio na estrutura, podendo indicar a

inserção do íon na estrutura do **BP** ou a formação de NaP, como sugerido por DRX. Picos de Cl não foram encontrados.

Por fim, apresentamos as análises de EIE do filme compósito em comparação com suas amostras controle de **PANI** e **BP** puros. Os resultados estão apresentados na **FIGURA 59A-B**, em termos da análise qualitativa das curvas de Nyquist.

FIGURA 59. CURVAS DE NYQUIST DAS AMOSTRAS BP-PANI-1, PANI-1-3 E BP-1 OBTIDAS A 0,4V (OCP), EM (A-B) NaCl 0,5 mol L⁻¹ pH 3 E (C-D) HCl 1 mol L⁻¹.



FONTE: O autor (2020).

As curvas de Nyquist são constituídas de parte real Z' (eixo x) e imaginária Z'' (eixo y) e apresentam, em geral, um semicírculo na região de alta frequência, representando a impedância de transferência eletrônica, e uma reta inclinada na região de baixa frequência, relacionada à impedância de difusão iônica. Dessa forma, o diâmetro do semicírculo indica resistência à transferência de carga na superfície do cátodo, e a inclinação da reta dá informações sobre a difusão iônica através da estrutura do material ativo.^[243, 244] A **FIGURA 59A-B** evidencia os diferentes perfis obtidos, comparando-se o compósito com suas respectivas amostras controle, de **PANI** e **BP** puro. A curva do **BP-1** mostra que não há resistência à transferência de carga, indicando boa condutividade eletrônica e iônica,^[245] como já reportado para esse material.^[114] Com relação ao compósito e ao polímero puro, entretanto, as curvas

apresentaram o semicírculo, seguido pelo perfil linear. É evidente que a interseção e diâmetro do semicírculo do **BP-PANI-1** são menores que da **PANI-1-3**, sugerindo uma melhor cinética de transferência de carga para o compósito. Ainda, a inclinação da reta para o compósito é maior que do polímero puro, indicando uma difusão iônica superior. De fato, a menor resistência e melhor difusão garantem um desempenho eletroquímico superior,^[244] corroborando com os resultados de CD.

Como os processos eletroquímicos foram avaliados em meio aquoso e ácido, é importante considerar que o próton pode ser um íon competitivo para o Na^+ . Assim, consideramos necessário investigar o efeito da acidez na intercalação de Na^+ no **BP-PANI** para a bateria aquosa. Para esse fim, as curvas de Nyquist também foram obtidas em solução aquosa de HCl 1 mol L⁻¹ para **BP-PANI** em comparação à **PANI** pura. Os perfis apresentados na **FIGURA 59C-D** mostram linhas verticais na região de baixa frequência e arcos discretos na região de alta frequência. A inclinação similar das linhas retas indica difusão de H^+ semelhante para ambos, tanto o polímero puro **PANI-1-3** quanto o compósito **BP-PANI-1**, assim como arcos semelhantes sugerem uma baixa resistência eletrônica para ambos os materiais.^[246] Sendo assim, nesse caso, o processo de inserção/expulsão da espécie iônica está possivelmente influenciando a compensação de carga na **PANI** da mesma maneira, em ambos os materiais, independentemente da presença do **BP**.

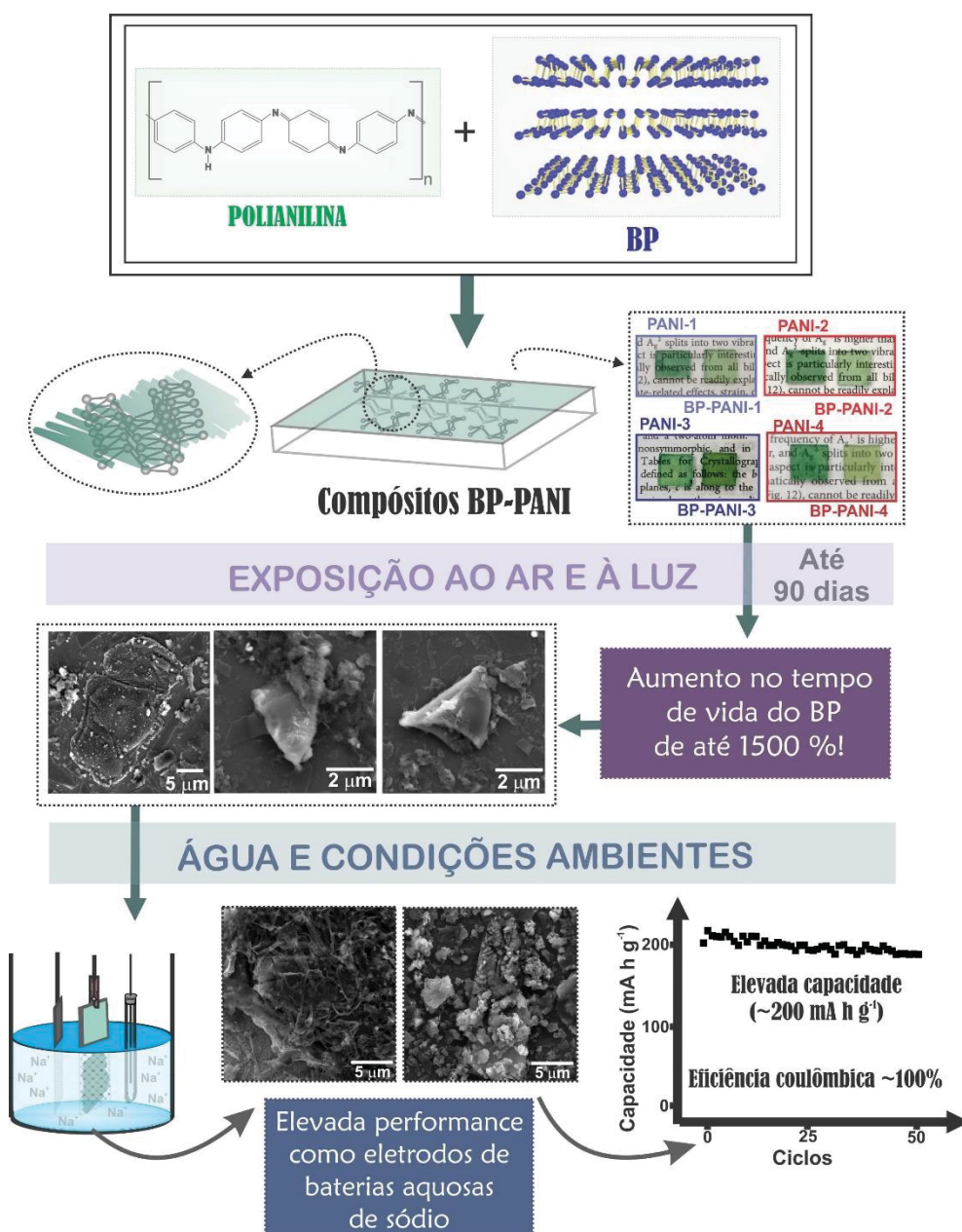
Dessa forma, podemos verificar a interferência e participação do íon Na^+ nos processos envolvendo eletrodos **BP-PANI**, corroborando os resultados discutidos anteriormente. Possivelmente, se apenas o próton estivesse desempenhando o papel quando o **BP-PANI** fosse avaliado em solução de NaCl, tanto o polímero puro quanto o compósito se comportariam da mesma maneira, assim como quando em HCl.

Sumarizando, os resultados apresentados indicaram que os filmes **BP-PANI** podem ser submetidos às mais diversas condições drásticas, tais como ter contato com água aerada, luz, $\text{O}_{2(g)}$ e, até mesmo, sofrer processos eletroquímicos, mantendo sua integridade preservada. Esse fato acabou possibilitando a avaliação das propriedades dos materiais e nos levou a encontrar candidatos promissores para aplicação como eletrodos de baterias aquosas que, até onde sabemos, é um fato inédito. O estudo aqui apresentado abre uma série de caminhos que levam ao encontro de materiais baseados em **BP**, possíveis de serem manipulados, explorados e aplicados visando diferentes aplicações.

4 CONCLUSÕES

Com esse trabalho reportamos, pela primeira vez, a obtenção de compósitos baseados em **BP** e **PANI**, a partir de uma metodologia simples da qual filmes finos e autossustentados são obtidos na interface L/L, e a posterior avaliação inédita dos materiais como eletrodos de baterias aquosas de sódio. A **FIGURA 60** resume as conclusões dos resultados aqui descritos.

FIGURA 60. RESUMO DAS CONCLUSÕES DOS RESULTADOS APRESENTADOS PARA OS COMPÓSITOS BP-PANI.



FONTE: O autor (2020).

As diferentes condições de sonicação de **BP** empregadas resultaram em dispersões com diferentes características, possuindo *flakes* mais ou menos espessos/fragmentados. Essas diferentes dispersões levaram a compósitos com diferentes propriedades, que foram detalhadamente avaliadas por um conjunto de técnicas envolvendo as espectroscopias Raman, IV e UV-Vis, além de MEV e análises termogravimétricas. Em geral, verificou-se que o **BP** auxilia a estabilizar as cadeias do polímero, prevenindo sua reticulação, o que leva a melhores desempenhos eletroquímicos dos materiais. Em alguns casos, entretanto, mesmo com a presença de **BP** esse fator não foi garantido, uma vez que polímeros heterogêneos são obtidos a partir das sínteses em que a anilina permanece em sonicação antes da polimerização ocorrer.

Os compósitos encontrados apresentaram diferenças com relação à morfologia, no que diz respeito principalmente ao recobrimento do **BP**, e à interação entre os componentes. Mesmo assim, em geral, a **PANI** apresentou elevada capacidade de proteger o **BP** dos processos de degradação que comumente o afetam: enquanto o **BP** isolado apresentou indicativos de oxidação já nos primeiros 3 dias de exposição a condições ambientes, nos compósitos esses indícios surgiram apenas com cerca de 60 dias para o filme **BP-PANI-4**. Estes resultados estão entre os melhores já descritos para estabilização do **BP**.

Além da estabilidade química comprovada através do monitoramento dos filmes quando submetidos à constante exposição ao ar e à luz, os filmes apresentaram também elevada estabilidade eletroquímica. Esses materiais baseados em **BP** foram avaliados como eletrodos de baterias aquosas e, além de terem apresentado resultados superiores a de seus constituintes isolados, não foram observados sinais de deterioração do **BP** mesmo após diferentes ciclos eletroquímicos em ambiente inóspito.

De fato, a estrutura única do **BP-PANI-1** resultou em capacidades específicas de armazenamento de energia com valores impressionantes, de cerca de 200 mA h g⁻¹, mesmo após 50 ciclos de CD, enquanto o **BP** puro foi tão instável a ponto de não permitir a avaliação do material pelas mesmas medidas. Além disso, estudos adicionais constataram que esse desempenho é reflexo da junção de propriedades dos dois componentes constituintes do compósito, evidenciando indícios de intercalação de Na⁺ na estrutura do **BP**, bem como a formação de NaP. Os resultados apresentados foram coletados em sistemas de três eletrodos, que como se sabe não

podem ser extrapolados para prever o desempenho de dispositivos reais. Entretanto, testes em células de três eletrodos podem fornecer informações preliminares sobre o desempenho geral dos materiais. Os sistemas de três eletrodos fornecem panoramas rápidos com relação às características dos eletrodos e eletrólitos, investigando os processos eletroquímicos fundamentais envolvidos. Com base nisso, esse trabalho é uma importante prova de conceito e mostra que esforços visando dispositivos reais baseados em **BP**, nas condições mais simples e triviais, devem continuar e ser incentivados.

É interessante notar ainda que, apesar do filme **BP-PANI-4** ter apresentado a maior estabilidade frente os processos de oxidação e degradação do **BP**, atingindo até 90 dias de estabilidade em alguns casos, o melhor desempenho eletroquímico observada foi para o filme **BP-PANI-1**. Isso mostra que, ao mesmo tempo em que a presença da anilina durante a sonicação do **BP** aumenta a eficiência na proteção do material, ele pode ser muito agressivo para a anilina, influenciando a formação final do polímero e resultando em menores eficiências eletroquímicas. Além disso, a amostra **BP-PANI-1** é a que possui maior quantidade de **BP**, e menos esfoliado, o que espera-se seja a melhor condição para aplicação em baterias, como já comentado. Por outro lado, a amostra **BP-PANI-4** possui a menor quantidade de **BP**, portanto mais polímero garantindo que todo o **BP** esteja mais bem protegido, aumentando dessa forma sua estabilidade ao ar.

Pensando nisso, acreditamos que os outros compósitos, que não apresentaram tão boa efetividade na aplicação proposta nesse trabalho, mas que possuem características e propriedades individuais únicas, poderiam ser aplicados em outras áreas, permeando a projeção de novos materiais baseados em **BP**, com características otimizadas, para diferentes aplicações. Sendo assim, esse trabalho abre precedentes para solucionar o maior problema envolvendo **BP** nos dias atuais: sua instabilidade, que prejudica drasticamente sua manipulação e consequente aplicação. A síntese dos compósitos com **PANI** permitiu a obtenção de materiais com propriedades sinérgicas não observadas nos seus componentes isolados, e possibilitou seu emprego mesmo nos meios mais nocivos à sua integridade, sendo um material promissor para ser utilizado como eletrodo de baterias aquosas de sódio.

REFERÊNCIAS

- [1] Concentrações globais de CO₂ atingem novo recorde. Disponível em <<http://www.agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2019-11/concentracoes-globais-de-co2-atingem-novo-recorde>>. Acesso em: 19 dez. 2019.
- [2] Report United in Science. Disponível em <<https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/30023/climsci.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 15 maio 2020.
- [3] Data and Statistics. Disponível em <[https://www.iea.org/data-and-statistics?country=BRAZIL&fuel=Energy%20supply&indicator=Total%20primary%20energy%20supply%20\(TPES\)%20by%20source](https://www.iea.org/data-and-statistics?country=BRAZIL&fuel=Energy%20supply&indicator=Total%20primary%20energy%20supply%20(TPES)%20by%20source)>. Acesso em: 19 nov. 2019.
- [4] LARCHER, D., TARASCON, J. M., Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. **Nature Chemistry**, v. 7, p.19-29, 2015.
- [5] THACKERAY, M. M., DAVID, W. I. F., BRUCE, P. G., GOODENOUGH, J. B., Lithium insertion into manganese spinels. **Materials Research Bulletin**, v. 18, p.461-472, 1983.
- [6] THACKERAY, M. M., JOHNSON, P. J., DE PICCIOTTO, L. A., BRUCE, P. G., GOODENOUGH, J. B., Electrochemical extraction of lithium from LiMn₂O₄. **Materials Research Bulletin**, v. 19, p.179-187, 1984.
- [7] WHITTINGHAM, M. S., Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. **Science**, v. 192, p.1126, 1976.
- [8] YOSHINO, A. S., K.; NAKAJIMA, T. 1985. Secondary Battery. Japão.
- [9] Chemistry Nobel Prize. Disponível em <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/press-release/>>. Acesso em: 20 nov. 2019.
- [10] NISHI, Y., Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future. **Journal of Power Sources**, v. 100, p.101-106, 2001.
- [11] POSADA, J. O. G., RENNIE, A. J. R., VILLAR, S. P., MARTINS, V. L., MARINACCIO, J., BARNES, A., GLOVER, C. F., WORSLEY, D. A., HALL, P. J., Aqueous batteries as grid scale energy storage solutions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p.1174-1182, 2017.
- [12] SCROSATI, B., GARCHE, J., Lithium batteries: Status, prospects and future. **Journal of Power Sources**, v. 195, p.2419-2430, 2010.
- [13] LIU, J., XU, C., CHEN, Z., NI, S., SHEN, Z. X., Progress in aqueous rechargeable batteries. **Green Energy & Environment**, v. 3, p.20-41, 2018.
- [14] LI, W., DAHN, J. R., WAINWRIGHT, D. S., Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes. **Science**, v. 264, p.1115-1118, 1994.
- [15] GREY, C. P., TARASCON, J. M., Sustainability and in situ monitoring in battery development. **Nature Materials**, v. 16, p.45-56, 2017.
- [16] DE LA LLAVE, E., BORGEL, V., PARK, K.-J., HWANG, J.-Y., SUN, Y.-K., HARTMANN, P., CHESNEAU, F.-F., AURBACH, D., Comparison between Na-Ion and Li-Ion Cells: Understanding the Critical Role of the Cathodes Stability and the Anodes

- Pretreatment on the Cells Behavior. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, p.1867-1875, 2016.
- [17] HUSMANN, S., ZARBIN, A. J. G., Cation effect on the structure and properties of hexacyanometallates-based nanocomposites: Improving cathode performance in aqueous metal-ions batteries. **Electrochimica Acta**, v. 283, p.1339-1350, 2018.
- [18] HUSMANN, S. Dispositivos de geração e armazenamento de energia baseados em nanocompósitos entre nanotubos de carbono e análogos de azul da prússia. Curitiba, 178. p. (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná - UFPR. Curitiba. 2018.
- [19] SCROSATI, B., Recent advances in lithium ion battery materials. **Electrochimica Acta**, v. 45, p.2461-2466, 2000.
- [20] HWANG, J.-Y., MYUNG, S.-T., SUN, Y.-K., Sodium-ion batteries: present and future. **Chemical Society Reviews**, v. 46, p.3529-3614, 2017.
- [21] LI, Z., ZHAO, H., Recent developments of phosphorus-based anodes for sodium ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, p.24013-24030, 2018.
- [22] LIU, Y.-T., ZHU, X.-D., DUAN, Z.-Q., XIE, X.-M., Flexible and robust MoS₂-graphene hybrid paper cross-linked by a polymer ligand: a high-performance anode material for thin film lithium-ion batteries. **Chemical Communications**, v. 49, p.10305-10307, 2013.
- [23] THANH, T. D., CHUONG, N. D., HIEN, H. V., KSHETRI, T., TUAN, L. H., KIM, N. H., LEE, J. H., Recent advances in two-dimensional transition metal dichalcogenides-graphene heterostructured materials for electrochemical applications. **Progress in Materials Science**, v. 96, p.51-85, 2018.
- [24] GUO, Y., WEI, Y., LI, H., ZHAI, T., Layer Structured Materials for Advanced Energy Storage and Conversion. **Small**, v. 13, p.1701649, 2017.
- [25] BRODIE, B. C., On the Atomic Weight of Graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 149, p.249-259, 1859.
- [26] FRINDT, R. F., Single Crystals of MoS₂ Several Molecular Layers Thick. **Journal of Applied Physics**, v. 37, p.1928-1929, 1966.
- [27] BUTLER, S. Z., HOLLEN, S. M., CAO, L., CUI, Y., GUPTA, J. A., GUTIÉRREZ, H. R., HEINZ, T. F., HONG, S. S., HUANG, J., ISMACH, A. F., JOHNSTON-HALPERIN, E., KUNO, M., PLASHNITSA, V. V., ROBINSON, R. D., RUOFF, R. S., SALAHUDDIN, S., SHAN, J., SHI, L., SPENCER, M. G., TERRONES, M., WINDL, W., GOLDBERGER, J. E., Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. **ACS Nano**, v. 7, p.2898-2926, 2013.
- [28] NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S. V., GRIGORIEVA, I. V., FIRSOV, A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, p.666-669, 2004.
- [29] MAS-BALLESTE, R., GOMEZ-NAVARRO, C., GOMEZ-HERRERO, J., ZAMORA, F., 2D materials: to graphene and beyond. **Nanoscale**, v. 3, p.20-30, 2011.
- [30] GUPTA, A., SAKTHIVEL, T., SEAL, S., Recent development in 2D materials beyond graphene. **Progress in Materials Science**, v. 73, p.44-126, 2015.
- [31] GLEITER, H., Nanostructured materials: state of the art and perspectives. **Nanostructured Materials**, v. 6, p.3-14, 1995.

- [32] POKROPIVNY, V. V., SKOROKHOD, V. V., Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. **Materials Science and Engineering: C**, v. 27, p.990-993, 2007.
- [33] BHIMANAPATI, G. R., LIN, Z., MEUNIER, V., JUNG, Y., CHA, J., DAS, S., XIAO, D., SON, Y., STRANO, M. S., COOPER, V. R., LIANG, L., LOUIE, S. G., RINGE, E., ZHOU, W., KIM, S. S., NAIK, R. R., SUMPTER, B. G., TERRONES, H., XIA, F., WANG, Y., ZHU, J., AKINWANDE, D., ALEM, N., SCHULLER, J. A., SCHAAK, R. E., TERRONES, M., ROBINSON, J. A., Recent Advances in Two-Dimensional Materials beyond Graphene. **ACS Nano**, v. 9, p.11509-11539, 2015.
- [34] AKINWANDE, D., PETRONE, N., HONE, J., Two-dimensional flexible nanoelectronics. **Nature Communications**, v. 5, p.5678, 2014.
- [35] BOUKHVALOV, D. W., RUDENKO, A. N., PRISHCHENKO, D. A., MAZURENKO, V. G., KATSNELSON, M. I., Chemical modifications and stability of phosphorene with impurities: a first principles study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p.15209-15217, 2015.
- [36] LIU, H., DU, Y., DENG, Y., YE, P. D., Semiconducting black phosphorus: synthesis, transport properties and electronic applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p.2732-2743, 2015.
- [37] PANG, J., BACHMATIUK, A., YIN, Y., TRZEBICKA, B., ZHAO, L., FU, L., MENDES, R. G., GEMMING, T., LIU, Z., RUMMELI, M. H., Applications of Phosphorene and Black Phosphorus in Energy Conversion and Storage Devices. **Advanced Energy Materials**, v. 8, p.1702093, 2018.
- [38] QIN, X., YAN, B., YU, J., JIN, J., TAO, Y., MU, C., WANG, S., XUE, H., PANG, H., Phosphorus-based materials for high-performance rechargeable batteries. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 4, p.1424-1444, 2017.
- [39] BRIDGMAN, P. W., TWO NEW MODIFICATIONS OF PHOSPHORUS. **Journal of the American Chemical Society**, v. 36, p.1344-1363, 1914.
- [40] LING, X., WANG, H., HUANG, S., XIA, F., DRESSELHAUS, M. S., The renaissance of black phosphorus. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 112, p.4523-4530, 2015.
- [41] AKHTAR, M., ANDERSON, G., ZHAO, R., ALRUQI, A., MROCZKOWSKA, J. E., SUMANASEKERA, G., JASINSKI, J. B., Recent advances in synthesis, properties, and applications of phosphorene. **2D Materials and Applications**, v. 1, p.5, 2017.
- [42] LIU, X., RYDER, C. R., WELLS, S. A., HERSAM, M. C., Resolving the in-plane anisotropic properties of black phosphorus. **Small Methods**, v. 1, p.1700143, 2017.
- [43] RIBEIRO, H. B., PIMENTA, M. A., DE MATOS, C. J. S., Raman spectroscopy in black phosphorus. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 49, p.76-90, 2018.
- [44] MORITA, A., SASAKI, T., Electron-Phonon Interaction and Anisotropic Mobility in Black Phosphorus. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 58, p.1694-1704, 1989.
- [45] QIAO, J., KONG, X., HU, Z.-X., YANG, F., JI, W., High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. **Nature Communications**, v. 5, p.4475, 2014.

- [46] LIU, H., NEAL, A. T., ZHU, Z., LUO, Z., XU, X., TOMÁNEK, D., YE, P. D., Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility. **ACS Nano**, v. 8, p.4033-4041, 2014.
- [47] LEE, S., YANG, F., SUH, J., YANG, S., LEE, Y., LI, G., SUNG CHOE, H., SUSLU, A., CHEN, Y., KO, C., PARK, J., LIU, K., LI, J., HIPPALGAONKAR, K., URBAN, J. J., TONGAY, S., WU, J., Anisotropic in-plane thermal conductivity of black phosphorus nanoribbons at temperatures higher than 100 K. **Nature Communications**, v. 6, p.8573, 2015.
- [48] JANG, H., WOOD, J. D., RYDER, C. R., HERSAM, M. C., CAHILL, D. G., Anisotropic Thermal Conductivity of Exfoliated Black Phosphorus. **Advanced Materials**, v. 27, p.8017-8022, 2015.
- [49] TRAN, V., SOKLASKI, R., LIANG, Y., YANG, L., Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus. **Physical Review B**, v. 89, p.235319, 2014.
- [50] LING, X., HUANG, S., HASDEO, E. H., LIANG, L., PARKIN, W. M., TATSUMI, Y., NUGRAHA, A. R. T., PURETZKY, A. A., DAS, P. M., SUMPTER, B. G., GEOHEGAN, D. B., KONG, J., SAITO, R., DRNDIC, M., MEUNIER, V., DRESSELHAUS, M. S., Anisotropic Electron-Photon and Electron-Phonon Interactions in Black Phosphorus. **Nano Letters**, v. 16, p.2260-2267, 2016.
- [51] ZHANG, S., YANG, J., XU, R., WANG, F., LI, W., GHUFRAN, M., ZHANG, Y.-W., YU, Z., ZHANG, G., QIN, Q., LU, Y., Extraordinary Photoluminescence and Strong Temperature/Angle-Dependent Raman Responses in Few-Layer Phosphorene. **ACS Nano**, v. 8, p.9590-9596, 2014.
- [52] XIA, F., WANG, H., JIA, Y., Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. **Nature Communications**, v. 5, p.4458, 2014.
- [53] WEI, Q., PENG, X., Superior mechanical flexibility of phosphorene and few-layer black phosphorus. **Applied Physics Letters**, v. 104, p.251915, 2014.
- [54] WANG, Z., JIA, H., ZHENG, X.-Q., YANG, R., YE, G. J., CHEN, X. H., FENG, P. X. L., Resolving and Tuning Mechanical Anisotropy in Black Phosphorus via Nanomechanical Multimode Resonance Spectromicroscopy. **Nano Letters**, v. 16, p.5394-5400, 2016.
- [55] LEE, C., WEI, X., KYSAR, J. W., HONE, J., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. **Science**, v. 321, p.385-388, 2008.
- [56] LI, L., YU, Y., YE, G. J., GE, Q., OU, X., WU, H., FENG, D., CHEN, X. H., ZHANG, Y., Black phosphorus field-effect transistors. **Nature Nanotechnology**, v. 9, p.372-377, 2014.
- [57] XU, Y., SHI, Z., SHI, X., ZHANG, K., ZHANG, H., Recent progress in black phosphorus and black-phosphorus-analogue materials: properties, synthesis and applications. **Nanoscale**, v. 11, p.14491-14527, 2019.
- [58] SULTANA, I., RAHMAN, M. M., RAMIREDDY, T., CHEN, Y., GLUSHENKOV, A. M., High capacity potassium-ion battery anodes based on black phosphorus. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, p.23506-23512, 2017.

- [59] JAMIESON, J. C., Crystal Structures Adopted by Black Phosphorus at High Pressures. **Science**, v. 139, p.1291, 1963.
- [60] BROWN, A., RUNDQVIST, S., Refinement of the crystal structure of black phosphorus. **Acta Crystallographica**, v. 19, p.684-685, 1965.
- [61] AKAHAMA, Y., ENDO, S., NARITA, S.-I., Electrical Properties of Black Phosphorus Single Crystals. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 52, p.2148-2155, 1983.
- [62] IKEZAWA, M., KONDO, Y., SHIROTANI, I., Infrared optical absorption due to one and two phonon processes in black phosphorus. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 52, p.1518-1520, 1983.
- [63] SUZUKI, N., AOKI, M., Interplanar forces of black phosphorus caused by electron-lattice interaction. **Solid State Communications**, v. 61, p.595-600, 1987.
- [64] TIOUITCHI, G., ALI, M. A., BENYOUSSEF, A., HAMEDOUN, M., LACHGAR, A., BENAÏSSA, M., KARA, A., ENNAOUI, A., MAHMOUD, A., BOSCHINI, F., OUGHADDOU, H., EL KENZ, A., MOUNKACHI, O., An easy route to synthesize high-quality black phosphorus from amorphous red phosphorus. **Materials Letters**, v. 236, p.56-59, 2019.
- [65] LANGE, S., SCHMIDT, P., NILGES, T., Au₃SnP₇@Black Phosphorus: An Easy Access to Black Phosphorus. **Inorganic Chemistry**, v. 46, p.4028-4035, 2007.
- [66] NILGES, T., KERSTING, M., PFEIFER, T., A fast low-pressure transport route to large black phosphorus single crystals. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p.1707-1711, 2008.
- [67] KÖPF, M., ECKSTEIN, N., PFISTER, D., GROTZ, C., KRÜGER, I., GREIWE, M., HANSEN, T., KOHLMANN, H., NILGES, T., Access and in situ growth of phosphorene-precursor black phosphorus. **Journal of Crystal Growth**, v. 405, p.6-10, 2014.
- [68] ZHAO, M., QIAN, H., NIU, X., WANG, W., GUAN, L., SHA, J., WANG, Y., Growth Mechanism and Enhanced Yield of Black Phosphorus Microribbons. **Crystal Growth & Design**, v. 16, p.1096-1103, 2016.
- [69] ZHAO, M., NIU, X., GUAN, L., QIAN, H., WANG, W., SHA, J., WANG, Y., Understanding the growth of black phosphorus crystals. **CrystEngComm**, v. 18, p.7737-7744, 2016.
- [70] ZHOU, F., OUYANG, L., ZENG, M., LIU, J., WANG, H., SHAO, H., ZHU, M., Growth mechanism of black phosphorus synthesized by different ball milling techniques. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 784, p.339-346, 2019.
- [71] LIN, C., YANG, L., OUYANG, L., LIU, J., WANG, H., ZHU, M., A new method for few-layer graphene preparation via plasma-assisted ball milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 728, p.578-584, 2017.
- [72] JIANG, Q., XU, L., CHEN, N., ZHANG, H., DAI, L., WANG, S., Facile Synthesis of Black Phosphorus: an Efficient Electrocatalyst for the Oxygen Evolving Reaction. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, p.13849-13853, 2016.
- [73] SMITH, J. B., HAGAMAN, D., JI, H.-F., Growth of 2D black phosphorus film from chemical vapor deposition. **Nanotechnology**, v. 27, p.215602, 2016.
- [74] ZILETTI, A., CARVALHO, A., CAMPBELL, D. K., COKER, D. F., NETO, A. C., Oxygen defects in phosphorene. **Physical Review Letters**, v. 114, p.046801, 2015.

- [75] GUAN, J., ZHU, Z., TOMÁNEK, D., High Stability of Faceted Nanotubes and Fullerenes of Multiphase Layered Phosphorus: A Computational Study. **Physical Review Letters**, v. 113, p.226801, 2014.
- [76] BRENT, J. R., SAVJANI, N., LEWIS, E. A., HAIGH, S. J., LEWIS, D. J., O'BRIEN, P., Production of few-layer phosphorene by liquid exfoliation of black phosphorus. **Chemical Communications**, v. 50, p.13338-13341, 2014.
- [77] WOOMER, A. H., FARNSWORTH, T. W., HU, J., WELLS, R. A., DONLEY, C. L., WARREN, S. C., Phosphorene: Synthesis, Scale-Up, and Quantitative Optical Spectroscopy. **ACS Nano**, v. 9, p.8869-8884, 2015.
- [78] KANG, J., WOOD, J. D., WELLS, S. A., LEE, J.-H., LIU, X., CHEN, K.-S., HERSAM, M. C., Solvent Exfoliation of Electronic-Grade, Two-Dimensional Black Phosphorus. **ACS Nano**, v. 9, p.3596-3604, 2015.
- [79] LEE, M., ROY, A. K., JO, S., CHOI, Y., CHAE, A., KIM, B., PARK, S. Y., IN, I., Exfoliation of black phosphorus in ionic liquids. **Nanotechnology**, v. 28, p.125603, 2017.
- [80] HANLON, D., BACKES, C., DOHERTY, E., CUCINOTTA, C. S., BERNER, N. C., BOLAND, C., LEE, K., HARVEY, A., LYNCH, P., GHOLAMVAND, Z., ZHANG, S., WANG, K., MOYNIHAN, G., POKLE, A., RAMASSE, Q. M., MCEVOY, N., BLAU, W. J., WANG, J., ABELLAN, G., HAUKE, F., HIRSCH, A., SANVITO, S., O'REGAN, D. D., DUESBERG, G. S., NICOLOSI, V., COLEMAN, J. N., Liquid exfoliation of solvent-stabilized few-layer black phosphorus for applications beyond electronics. **Nature Communications**, v. 6, 2015.
- [81] WOOD, J. D., WELLS, S. A., JARIWALA, D., CHEN, K.-S., CHO, E., SANGWAN, V. K., LIU, X., LAUHON, L. J., MARKS, T. J., HERSAM, M. C., Effective Passivation of Exfoliated Black Phosphorus Transistors against Ambient Degradation. **Nano Letters**, v. 14, p.6964-6970, 2014.
- [82] RODIN, A. S., CARVALHO, A., CASTRO NETO, A. H., Strain-Induced Gap Modification in Black Phosphorus. **Physical Review Letters**, v. 112, p.176801, 2014.
- [83] HUANG, Y., QIAO, J., HE, K., BLIZNAKOV, S., SUTTER, E., CHEN, X., LUO, D., MENG, F., SU, D., DECKER, J., Interaction of black phosphorus with oxygen and water. **Chemistry of Materials**, v. 28, p.8330-8339, 2016.
- [84] VAN DRUENEN, M., DAVITT, F., COLLINS, T., GLYNN, C., O'DWYER, C., HOLMES, J. D., COLLINS, G., Evaluating the Surface Chemistry of Black Phosphorus during Ambient Degradation. **Langmuir**, v. 35, p.2172-2178, 2019.
- [85] WANG, Y., YANG, B., WAN, B., XI, X., ZENG, Z., LIU, E., WU, G., LIU, Z., WANG, W., Degradation of black phosphorus: a real-time ^{31}P NMR study. **2D Materials**, v. 3, p.035025, 2016.
- [86] WANG, G., SLOUGH, W. J., PANDEY, R., KARNA, S. P., Degradation of phosphorene in air: understanding at atomic level. **2D Materials**, v. 3, p.025011, 2016.
- [87] ZHANG, T., WAN, Y., XIE, H., MU, Y., DU, P., WANG, D., WU, X., JI, H., WAN, L., Degradation Chemistry and Stabilization of Exfoliated Few-Layer Black Phosphorus in Water. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, p.7561-7567, 2018.
- [88] PLUTNAR, J., SOFER, Z. K., PUMERA, M., Products of Degradation of Black Phosphorus in Protic Solvents. **ACS Nano**, v. 12, p.8390-8396, 2018.

- [89] FAVRON, A., GAUFRES, E., FOSSARD, F., PHANEUF-L'HEUREUX, A.-L., TANG, N. Y., LÉVESQUE, P. L., LOISEAU, A., LEONELLI, R., FRANCOEUR, S., MARTEL, R., Photooxidation and quantum confinement effects in exfoliated black phosphorus. **Nature Materials**, v. 14, p.826, 2015.
- [90] WALIA, S., SABRI, Y., AHMED, T., FIELD, M. R., RAMANATHAN, R., ARASH, A., BHARGAVA, S. K., SRIRAM, S., BHASKARAN, M., BANSAL, V., BALENDHRAN, S., Defining the role of humidity in the ambient degradation of few-layer black phosphorus. **2D Materials**, v. 4, p.015025, 2016.
- [91] ZHOU, Q., CHEN, Q., TONG, Y., WANG, J., Light-Induced Ambient Degradation of Few-Layer Black Phosphorus: Mechanism and Protection. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, p.11437-11441, 2016.
- [92] AHMED, T., BALENDHRAN, S., KARIM, M. N., MAYES, E. L. H., FIELD, M. R., RAMANATHAN, R., SINGH, M., BANSAL, V., SRIRAM, S., BHASKARAN, M., WALIA, S., Degradation of black phosphorus is contingent on UV–blue light exposure. **2D Materials and Applications**, v. 1, p.18, 2017.
- [93] KURIAKOSE, S., AHMED, T., BALENDHRAN, S., BANSAL, V., SRIRAM, S., BHASKARAN, M., WALIA, S., Black phosphorus: ambient degradation and strategies for protection. **2D Materials**, v. 5, p.032001, 2018.
- [94] MU, H., LIN, S., WANG, Z., XIAO, S., LI, P., CHEN, Y., ZHANG, H., BAO, H., LAU, S. P., PAN, C., FAN, D., BAO, Q., Black Phosphorus–Polymer Composites for Pulsed Lasers. **Advanced Optical Materials**, v. 3, p.1447-1453, 2015.
- [95] ILLARIONOV, Y. Y., WALTL, M., RZEPA, G., KIM, J.-S., KIM, S., DODABALAPUR, A., AKINWANDE, D., GRASSER, T., Long-Term Stability and Reliability of Black Phosphorus Field-Effect Transistors. **ACS Nano**, v. 10, p.9543-9549, 2016.
- [96] VISSER, P. J. D., CHUA, R., ISLAND, J. O., FINKEL, M., KATAN, A. J., THIERSCHMANN, H., ZANT, H. S. J. V. D., KLAPWIJK, T. M., Spatial conductivity mapping of unprotected and capped black phosphorus using microwave microscopy. **2D Materials**, v. 3, p.021002, 2016.
- [97] WAN, B., YANG, B., WANG, Y., ZHANG, J., ZENG, Z., LIU, Z., WANG, W., Enhanced stability of black phosphorus field-effect transistors with SiO₂ passivation. **Nanotechnology**, v. 26, p.435702, 2015.
- [98] YUE, D., LEE, D., JANG, Y. D., CHOI, M. S., NAM, H. J., JUNG, D.-Y., YOO, W. J., Passivated ambipolar black phosphorus transistors. **Nanoscale**, v. 8, p.12773-12779, 2016.
- [99] KIM, J., BAEK, S. K., KIM, K. S., CHANG, Y. J., CHOI, E., Long-term stability study of graphene-passivated black phosphorus under air exposure. **Current Applied Physics**, v. 16, p.165-169, 2016.
- [100] DOGANOV, R. A., O'FARRELL, E. C., KOENIG, S. P., YEO, Y., ZILETTI, A., CARVALHO, A., CAMPBELL, D. K., COKER, D. F., WATANABE, K., TANIGUCHI, T., Transport properties of pristine few-layer black phosphorus by van der Waals passivation in an inert atmosphere. **Nature Communications**, v. 6, p.6647, 2015.

- [101] SON, Y., KOZAWA, D., LIU, A. T., KOMAN, V. B., WANG, Q. H., STRANO, M. S., A study of bilayer phosphorene stability under MoS₂-passivation. **2D Materials**, v. 4, p.025091, 2017.
- [102] GAMAGE, S., FALI, A., AGHAMIRI, N., YANG, L., YE, P. D., ABATE, Y., Reliable passivation of black phosphorus by thin hybrid coating. **Nanotechnology**, v. 28, p.265201, 2017.
- [103] CHEN, X., WU, Y., WU, Z., HAN, Y., XU, S., WANG, L., YE, W., HAN, T., HE, Y., CAI, Y., WANG, N., High-quality sandwiched black phosphorus heterostructure and its quantum oscillations. **Nature Communications**, v. 6, p.7315, 2015.
- [104] KIM, J.-S., LIU, Y., ZHU, W., KIM, S., WU, D., TAO, L., DODABALAPUR, A., LAI, K., AKINWANDE, D., Toward air-stable multilayer phosphorene thin-films and transistors. **Scientific Reports**, v. 5, p.8989, 2015.
- [105] ENGEL, M., STEINER, M., AVOURIS, P., Black Phosphorus Photodetector for Multispectral, High-Resolution Imaging. **Nano Letters**, v. 14, p.6414-6417, 2014.
- [106] ZHAO, W., XUE, Z., WANG, J., JIANG, J., ZHAO, X., MU, T., Large-Scale, Highly Efficient, and Green Liquid-Exfoliation of Black Phosphorus in Ionic Liquids. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, p.27608-27612, 2015.
- [107] RYDER, C. R., WOOD, J. D., WELLS, S. A., YANG, Y., JARIWALA, D., MARKS, T. J., SCHATZ, G. C., HERSAM, M. C., Covalent functionalization and passivation of exfoliated black phosphorus via aryl diazonium chemistry. **Nature Chemistry**, v. 8, p.597-602, 2016.
- [108] VAN DRUENEN, M., DAVITT, F., COLLINS, T., GLYNN, C., O'DWYER, C., HOLMES, J. D., COLLINS, G., Covalent Functionalization of Few-Layer Black Phosphorus Using Iodonium Salts and Comparison to Diazonium Modified Black Phosphorus. **Chemistry of Materials**, v. 30, p.4667-4674, 2018.
- [109] ZHU, X., ZHANG, T., JIANG, D., DUAN, H., SUN, Z., ZHANG, M., JIN, H., GUAN, R., LIU, Y., CHEN, M., JI, H., DU, P., YAN, W., WEI, S., LU, Y., YANG, S., Stabilizing black phosphorus nanosheets via edge-selective bonding of sacrificial C₆₀ molecules. **Nature Communications**, v. 9, p.4177, 2018.
- [110] LIU, H., TAO, L., ZHANG, Y., XIE, C., ZHOU, P., LIU, H., CHEN, R., WANG, S., Bridging Covalently Functionalized Black Phosphorus on Graphene for High-Performance Sodium-Ion Battery. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, p.36849-36856, 2017.
- [111] YI, Y., YU, X.-F., ZHOU, W., WANG, J., CHU, P. K., Two-dimensional black phosphorus: Synthesis, modification, properties, and applications. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 120, p.1-33, 2017.
- [112] ZHOU, Y., ZHANG, M., GUO, Z., MIAO, L., HAN, S.-T., WANG, Z., ZHANG, X., ZHANG, H., PENG, Z., Recent advances in black phosphorus-based photonics, electronics, sensors and energy devices. **Materials Horizons**, v. 4, p.997-1019, 2017.
- [113] ZHAO, Y., CHEN, Y., ZHANG, Y.-H., LIU, S.-F., Recent advance in black phosphorus: Properties and applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 189, p.215-229, 2017.

- [114] HE, R., HUA, J., ZHANG, A., WANG, C., PENG, J., CHEN, W., ZENG, J., Molybdenum Disulfide–Black Phosphorus Hybrid Nanosheets as a Superior Catalyst for Electrochemical Hydrogen Evolution. **Nano Letters**, v. 17, p.4311-4316, 2017.
- [115] WU, T., FAN, J., LI, Q., SHI, P., XU, Q., MIN, Y., Palladium Nanoparticles Anchored on Anatase Titanium Dioxide-Black Phosphorus Hybrids with Heterointerfaces: Highly Electroactive and Durable Catalysts for Ethanol Electrooxidation. **Advanced Energy Materials**, v. 8, p.1701799, 2018.
- [116] LIN, S., LIU, S., YANG, Z., LI, Y., NG, T. W., XU, Z., BAO, Q., HAO, J., LEE, C.-S., SURYA, C., YAN, F., LAU, S. P., Solution-Processable Ultrathin Black Phosphorus as an Effective Electron Transport Layer in Organic Photovoltaics. **Advanced Functional Materials**, v. 26, p.864-871, 2016.
- [117] MAYORGA-MARTINEZ, C. C., MOHAMAD LATIFF, N., ENG, A. Y. S., SOFER, Z., PUMERA, M., Black Phosphorus Nanoparticle Labels for Immunoassays via Hydrogen Evolution Reaction Mediation. **Analytical Chemistry**, v. 88, p.10074-10079, 2016.
- [118] ABBAS, A. N., LIU, B., CHEN, L., MA, Y., CONG, S., AROONYADET, N., KÖPF, M., NILGES, T., ZHOU, C., Black phosphorus gas sensors. **ACS Nano**, v. 9, p.5618-5624, 2015.
- [119] LATE, D. J., Liquid exfoliation of black phosphorus nanosheets and its application as humidity sensor. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 225, p.494-503, 2016.
- [120] CHEN, Y., REN, R., PU, H., CHANG, J., MAO, S., CHEN, J., Field-effect transistor biosensors with two-dimensional black phosphorus nanosheets. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 89, p.505-510, 2017.
- [121] SUN, Z., XIE, H., TANG, S., YU, X.-F., GUO, Z., SHAO, J., ZHANG, H., HUANG, H., WANG, H., CHU, P. K., Ultrasmall Black Phosphorus Quantum Dots: Synthesis and Use as Photothermal Agents. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, p.11526-11530, 2015.
- [122] WU, S., HUI, K. S., HUI, K. N., 2D Black Phosphorus: from Preparation to Applications for Electrochemical Energy Storage. **Advanced Science**, v. 5, p.1700491, 2018.
- [123] LI, W., YANG, Y., ZHANG, G., ZHANG, Y.-W., Ultrafast and Directional Diffusion of Lithium in Phosphorene for High-Performance Lithium-Ion Battery. **Nano Letters**, v. 15, p.1691-1697, 2015.
- [124] YU, Z., SONG, J., GORDIN, M. L., YI, R., TANG, D., WANG, D., Phosphorus-Graphene Nanosheet Hybrids as Lithium-Ion Anode with Exceptional High-Temperature Cycling Stability. **Advanced Science**, v. 2, p.1400020, 2015.
- [125] CHEN, L., ZHOU, G., LIU, Z., MA, X., CHEN, J., ZHANG, Z., MA, X., LI, F., CHENG, H.-M., REN, W., Scalable Clean Exfoliation of High-Quality Few-Layer Black Phosphorus for a Flexible Lithium Ion Battery. **Advanced Materials**, v. 28, p.510-517, 2016.
- [126] SONG, J., YU, Z., GORDIN, M. L., HU, S., YI, R., TANG, D., WALTER, T., REGULA, M., CHOI, D., LI, X., MANIVANNAN, A., WANG, D., Chemically Bonded

Phosphorus/Graphene Hybrid as a High Performance Anode for Sodium-Ion Batteries. **Nano Letters**, v. 14, p.6329-6335, 2014.

[127] SUN, J., LEE, H.-W., PASTA, M., YUAN, H., ZHENG, G., SUN, Y., LI, Y., CUI, Y., A phosphorene–graphene hybrid material as a high-capacity anode for sodium-ion batteries. **Nature Nanotechnology**, v. 10, p.980-985, 2015.

[128] PARK, C.-M., SOHN, H.-J., Black Phosphorus and its Composite for Lithium Rechargeable Batteries. **Advanced Materials**, v. 19, p.2465-2468, 2007.

[129] LI, L., CHEN, L., MUKHERJEE, S., GAO, J., SUN, H., LIU, Z., MA, X., GUPTA, T., SINGH, C. V., REN, W., CHENG, H.-M., KORATKAR, N., Phosphorene as a Polysulfide Immobilizer and Catalyst in High-Performance Lithium–Sulfur Batteries. **Advanced Materials**, v. 29, p.1602734, 2017.

[130] XU, G.-L., CHEN, Z., ZHONG, G.-M., LIU, Y., YANG, Y., MA, T., REN, Y., ZUO, X., WU, X.-H., ZHANG, X., AMINE, K., Nanostructured Black Phosphorus/Ketjenblack–Multiwalled Carbon Nanotubes Composite as High Performance Anode Material for Sodium-Ion Batteries. **Nano Letters**, v. 16, p.3955-3965, 2016.

[131] STAN, M. C., ZAMORY, J. V., PASSERINI, S., NILGES, T., WINTER, M., Puzzling out the origin of the electrochemical activity of black P as a negative electrode material for lithium-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p.5293-5300, 2013.

[132] GREENE, R. L., STREET, G. B., SUTER, L. J., Superconductivity in Polysulfur Nitride (SN)_x. **Physical Review Letters**, v. 34, p.577-579, 1975.

[133] CHIANG, C. K., FINCHER, C. R., PARK, Y. W., HEEGER, A. J., SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., GAU, S. C., MACDIARMID, A. G., Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, p.1098-1101, 1977.

[134] ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, G., Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. **Synthetic Metals**, v. 177, p.1-47, 2013.

[135] WANG, J., WANG, J., KONG, Z., LV, K., TENG, C., ZHU, Y., Conducting-Polymer-Based Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage. **Advanced Materials**, v. 29, p.1703044, 2017.

[136] SALVATIERRA, R. V. Filmes Finos de Polímeros Conjugados e Nanoestruturas de Carbono obtidos em Interface Líquido-Líquido: Síntese, caracterização e aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Curitiba, 156. p. (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná - UFPR. Curitiba. 2014.

[137] RAMANUJAM, B. T. S., ANNAMALAI, P. K. 2017. 1 - Conducting polymer–graphite binary and hybrid composites: Structure, properties, and applications. Pp. 1-34 in Thakur, V. K., Thakur, M. K. & Pappu, A. (eds.). *Hybrid Polymer Composite Materials*. Woodhead Publishing.

[138] RUNGE, F. F., Ueber einige Produkte der Steinkohlendestillation. **Annalen der Physik**, v. 107, p.65-78, 1834.

[139] HUANG, W.-S., HUMPHREY, B. D., MACDIARMID, A. G., Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in

aqueous electrolytes. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 82, p.2385-2400, 1986.

[140] STEJSKAL, J., GILBERT, R., Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, p.857-867, 2002.

[141] HATCHETT, D. W., JOSOWICZ, M., JANATA, J., Acid Doping of Polyaniline: Spectroscopic and Electrochemical Studies. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p.10992-10998, 1999.

[142] SCOTTO, J., FLORIT, M. I., POSADAS, D., About the species formed during the electrochemical half oxidation of polyaniline: Polaron-bipolaron equilibrium. **Electrochimica Acta**, v. 268, p.187-194, 2018.

[143] MACDIARMID, A. G., EPSTEIN, A. J., The concept of secondary doping as applied to polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 65, p.103-116, 1994.

[144] WAN, M., YANG, J., Mechanism of proton doping in polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 55, p.399-405, 1995.

[145] CAMURLU, P., Polypyrrole derivatives for electrochromic applications. **RSC Advances**, v. 4, p.55832-55845, 2014.

[146] ANSLYN, E. V., DOUGHERTY, D. A., **Modern physical organic chemistry**, University science books, 2006.

[147] VARELA-ÁLVAREZ, A., SORDO, J. A., SCUSERIA, G. E., Doping of Polyaniline by Acid-Base Chemistry: Density Functional Calculations with Periodic Boundary Conditions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p.11318-11327, 2005.

[148] WALLACE, G. G., TEASDALE, P. R., SPINKS, G. M., KANE-MAGUIRE, L. A., **Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems**, CRC press, 2008.

[149] DALLAS, P., STAMOPOULOS, D., BOUKOS, N., TZITZIOS, V., NIARCHOS, D., PETRIDIS, D., Characterization, magnetic and transport properties of polyaniline synthesized through interfacial polymerization. **Polymer**, v. 48, p.3162-3169, 2007.

[150] CHEN, J., CHAO, D., LU, X., ZHANG, W., Novel interfacial polymerization for radially oriented polyaniline nanofibers. **Materials Letters**, v. 61, p.1419-1423, 2007.

[151] KURAMOTO, N., TAKAHASHI, Y., Oxidative polymerization of dodecylbenzenesulfonic acid o-anisidine salt in organic solvent with electron acceptor. **Reactive and Functional Polymers**, v. 37, p.33-38, 1998.

[152] CAMALET, J., LACROIX, J., AEIYACH, S., CHANE-CHING, K., LACAZE, P., Electrosynthesis of adherent polyaniline films on iron and mild steel in aqueous oxalic acid medium. **Synthetic Metals**, v. 93, p.133-142, 1998.

[153] TRAN, H. D., D'ARCY, J. M., WANG, Y., BELTRAMO, P. J., STRONG, V. A., KANER, R. B., The oxidation of aniline to produce "polyaniline": a process yielding many different nanoscale structures. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p.3534-3550, 2011.

[154] LI, D., HUANG, J., KANER, R. B., Polyaniline Nanofibers: A Unique Polymer Nanostructure for Versatile Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, p.135-145, 2009.

- [155] KOUL, S., CHANDRA, R., DHAWAN, S. K., Conducting polyaniline composite: a reusable sensor material for aqueous ammonia. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 75, p.151-159, 2001.
- [156] DUTTA, K., DAS, S., KUNDU, P. P., Low methanol permeable and highly selective membranes composed of pure and/or partially sulfonated PVdF-co-HFP and polyaniline. **Journal of Membrane Science**, v. 468, p.42-51, 2014.
- [157] ZHAO, L., ZHAO, L., XU, Y., QIU, T., ZHI, L., SHI, G., Polyaniline electrochromic devices with transparent graphene electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 55, p.491-497, 2009.
- [158] ZHANG, K., ZHANG, L. L., ZHAO, X. S., WU, J., Graphene/Polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Electrodes. **Chemistry of Materials**, v. 22, p.1392-1401, 2010.
- [159] YUAN, Y., AHMED, J., KIM, S., Polyaniline/carbon black composite-supported iron phthalocyanine as an oxygen reduction catalyst for microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, p.1103-1106, 2011.
- [160] NICOLAS-DEBARNOT, D., PONCIN-EPAILLARD, F., Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. **Analytica Chimica Acta**, v. 475, p.1-15, 2003.
- [161] GHANBARI, K., BABAEI, Z., Fabrication and characterization of non-enzymatic glucose sensor based on ternary NiO/CuO/polyaniline nanocomposite. **Analytical Biochemistry**, v.,
- [162] ZHANG, Y., SHAO, Y., LIU, X., SHI, C., WANG, Y., MENG, G., ZENG, X., YANG, Y., A study on corrosion protection of different polyaniline coatings for mild steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 111, p.240-247, 2017.
- [163] RUETSCHI, P., Energy storage and the environment: the role of battery technology. **Journal of Power Sources**, v. 42, p.1-7, 1993.
- [164] YANG, L., QIU, W., LIU, Q., Polyaniline cathode material for lithium batteries. **Solid State Ionics**, v. 86-88, p.819-824, 1996.
- [165] CHEN, C., GAN, Z., XU, C., LU, L., LIU, Y., GAO, Y., Electrosynthesis of poly(aniline-co-azure B) for aqueous rechargeable zinc-conducting polymer batteries. **Electrochimica Acta**, v. 252, p.226-234, 2017.
- [166] GHANBARI, K., MOUSAVI, M. F., SHAMSIPUR, M., KARAMI, H., Synthesis of polyaniline/graphite composite as a cathode of Zn-polyaniline rechargeable battery. **Journal of Power Sources**, v. 170, p.513-519, 2007.
- [167] HUANG, J., WANG, Z., HOU, M., DONG, X., LIU, Y., WANG, Y., XIA, Y., Polyaniline-intercalated manganese dioxide nanolayers as a high-performance cathode material for an aqueous zinc-ion battery. **Nature Communications**, v. 9, p.2906, 2018.
- [168] LIU, L., TIAN, F., ZHOU, M., GUO, H., WANG, X., Aqueous rechargeable lithium battery based on polyaniline and LiMn₂O₄ with good cycling performance. **Electrochimica Acta**, v. 70, p.360-364, 2012.
- [169] SHI, H.-Y., YE, Y.-J., LIU, K., SONG, Y., SUN, X., A Long-Cycle-Life Self-Doped Polyaniline Cathode for Rechargeable Aqueous Zinc Batteries. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 57, p.16359-16363, 2018.

- [170] WANG, H., LIN, J., SHEN, Z. X., Polyaniline (PANI) based electrode materials for energy storage and conversion. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 1, p.225-255, 2016.
- [171] KITANI, A., KAYA, M., SASAKI, K., Performance study of aqueous polyaniline batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 133, p.1069-1073, 1986.
- [172] MACDIARMID, A. G., YANG, L. S., HUANG, W. S., HUMPHREY, B. D., Polyaniline: Electrochemistry and application to rechargeable batteries. **Synthetic Metals**, v. 18, p.393-398, 1987.
- [173] MATSUNAGA, T., DAIFUKU, H., KAWAGOE, T., Development of Polyaniline-lithium Secondary Battery. **NIPPON KAGAKU KAISHI**, v. 1990, p.1-11, 1990.
- [174] SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films. **Chemistry of Materials**, v. 22, p.5222-5234, 2010.
- [175] SALVATIERRA, R. V., ZITZER, G., SAVU, S. A., ALVES, A. P., ZARBIN, A. J. G., CHASSÉ, T., CASU, M. B., ROCCO, M. L. M., Carbon nanotube/polyaniline nanocomposites: Electronic structure, doping level and morphology investigations. **Synthetic Metals**, v. 203, p.16-21, 2015.
- [176] DOMINGUES, S. H., SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization. **Chemical Communications**, v. 47, p.2592-2594, 2011.
- [177] SOUZA, V. H. R., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Bottom-up synthesis of graphene/polyaniline nanocomposites for flexible and transparent energy storage devices. **Journal of Power Sources**, v. 348, p.87-93, 2017.
- [178] RODRIGUES, F. O., SALVATIERRA, R. V., ZARBIN, A. J. G., ROCCO, M. L. M., Investigation of carbon nanotube/polyaniline nanocomposite thin films produced by interfacial polymerization through electron desorption. **Journal of Molecular Structure**, v. 1037, p.93-98, 2013.
- [179] MARIANO, L. C., SALVATIERRA, R. V., CAVA, C. E., KOEHLER, M., ZARBIN, A. J. G., ROMAN, L. S., Electrical Properties of Self-Assembled Films of Polyaniline/Carbon Nanotubes Composites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p.24811-24818, 2014.
- [180] FERRARI, A. C., BASKO, D. M., Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, v. 8, p.235-246, 2013.
- [181] ZHANG, S., ZHANG, N., ZHAO, Y., CHENG, T., LI, X., FENG, R., XU, H., LIU, Z., ZHANG, J., TONG, L., Spotting the differences in two-dimensional materials – the Raman scattering perspective. **Chemical Society Reviews**, v. 47, p.3217-3240, 2018.
- [182] KANETA, C., KATAYAMA-YOSHIDA, H., MORITA, A., Lattice dynamics of black phosphorus. **Solid State Communications**, v. 44, p.613-617, 1982.
- [183] ANDRES, C.-G., LEONARDO, V., ELSA, P., JOSHUA, O. I., NARASIMHA-ACHARYA, K. L., SOFYA, I. B., DIRK, J. G., MICHELE, B., GARY, A. S., ALVAREZ, J. V., HENNY, W. Z., PALACIOS, J. J., HERRE, S. J. V. D. Z., Isolation and characterization of few-layer black phosphorus. **2D Materials**, v. 1, p.025001, 2014.

- [184] OPILIK, L., SCHMID, T., ZENOBI, R., Modern Raman Imaging: Vibrational Spectroscopy on the Micrometer and Nanometer Scales. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 6, p.379-398, 2013.
- [185] PRICE, G. J., WEST, P. J., SMITH, P. F., Control of polymer structure using power ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 1, p.S51-S57, 1994.
- [186] XIA, H., WANG, Q., Synthesis and Characterization of Conductive Polyaniline Nanoparticles Through Ultrasonic Assisted Inverse Microemulsion Polymerization. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 3, p.399-409, 2001.
- [187] CHIOU, N.-R., EPSTEIN, A. J., Polyaniline Nanofibers Prepared by Dilute Polymerization. **Advanced Materials**, v. 17, p.1679-1683, 2005.
- [188] OLIVEIRA, M. M. Nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com polianilina: síntese, caracterização e propriedades. Curitiba, 174. p. (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná - UFPR. Curitiba. 2005.
- [189] OLIVEIRA, M. M., CASTRO, E. G., CANESTRARO, C. D., ZANCHET, D., UGARTE, D., ROMAN, L. S., ZARBIN, A. J. G., A Simple Two-Phase Route to Silver Nanoparticles/Polyaniline Structures. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p.17063-17069, 2006.
- [190] SCHNITZLER, D. C., ZARBIN, A. J. G., Organic/inorganic hybrid materials formed from TiO₂ nanoparticles and polyaniline. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, p.378-384, 2004.
- [191] SCHNITZLER, D. C. Síntese, caracterização e propriedades de híbridos orgânico/inorgânicos formados entre a polianilina e nanopartículas de diferentes óxidos de titânio obtidos pelo método sol-gel
Curitiba, 174. p. (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná - UFPR. Curitiba. 2003.
- [192] SALVATIERRA, R. V. Nanocompósitos de polianilina e nanotubos de Carbono obtidos por polimerização interfacial Curitiba, 146. p. (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná - UFPR. Curitiba. 2010.
- [193] COLOMBAN, P., FOLCH, S., GRUGER, A., Vibrational Study of Short-Range Order and Structure of Polyaniline Bases and Salts. **Macromolecules**, v. 32, p.3080-3092, 1999.
- [194] TRCHOVÁ, M., MORÁVKOVÁ, Z., BLÁHA, M., STEJSKAL, J., Raman spectroscopy of polyaniline and oligoaniline thin films. **Electrochimica Acta**, v. 122, p.28-38, 2014.
- [195] MAŽEIKIENĖ, R., TOMKUTĖ, V., KUODIS, Z., NIAURA, G., MALINAUSKAS, A., Raman spectroelectrochemical study of polyaniline and sulfonated polyaniline in solutions of different pH. **Vibrational Spectroscopy**, v. 44, p.201-208, 2007.
- [196] PEREIRA DA SILVA, J. E., DE FARIA, D. L. A., CÓRDOBA DE TORRESI, S. I., TEMPERINI, M. L. A., Influence of Thermal Treatment on Doped Polyaniline Studied by Resonance Raman Spectroscopy. **Macromolecules**, v. 33, p.3077-3083, 2000.
- [197] ŠEDĚNKOVÁ, I., TRCHOVÁ, M., STEJSKAL, J., Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water – FTIR

and Raman spectroscopic studies. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p.2147-2157, 2008.

[198] BERNARD, M. C., HUGOT-LE GOFF, A., Quantitative characterization of polyaniline films using Raman spectroscopy: I: Polaron lattice and bipolaron. **Electrochimica Acta**, v. 52, p.595-603, 2006.

[199] HARADA, I., FURUKAWA, Y., UEDA, F., Vibrational spectra and structure of polyaniline and related compounds. **Synthetic Metals**, v. 29, p.303-312, 1989.

[200] JAIN, M., ANNAPOORNI, S., Raman study of polyaniline nanofibers prepared by interfacial polymerization. **Synthetic Metals**, v. 160, p.1727-1732, 2010.

[201] MORAVKOVA, Z., TRCHOVÁ, M., TOMSIK, E., STEJSKAL, J., Influence of ethanol on the chain-ordering of carbonised polyaniline. **Chemical Papers**, v. 67, 2013.

[202] TRCHOVÁ, M., KONYUSHENKO, E. N., STEJSKAL, J., KOVÁŘOVÁ, J., ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, G., The conversion of polyaniline nanotubes to nitrogen-containing carbon nanotubes and their comparison with multi-walled carbon nanotubes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p.929-938, 2009.

[203] BOBER, P., PFLEGER, J., PAŠTI, I. A., GAVRILOV, N., FILIPPOV, S. K., KLEPAC, D., TRCHOVÁ, M., HLÍDKOVÁ, H., STEJSKAL, J., Carbogels: carbonized conducting polyaniline/poly(vinyl alcohol) aerogels derived from cryogels for electrochemical capacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, p.1785-1796, 2019.

[204] ZHANG, Y., ZHENG, Y., RUI, K., HNG, H. H., HIPPALGAONKAR, K., XU, J., SUN, W., ZHU, J., YAN, Q., HUANG, W., 2D Black Phosphorus for Energy Storage and Thermoelectric Applications. **Small**, v. 13, p.1700661, 2017.

[205] MACDIARMID, A. G., EPSTEIN, A. J., Secondary doping in polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 69, p.85-92, 1995.

[206] CHINN, D., DUBOW, J., LI, J., JANATA, J., JOSOWICZ, M., Comparison of Chemically and Electrochemically Prepared Polyaniline Films. 2. Optical Properties. **Chemistry of Materials**, v. 7, p.1510-1518, 1995.

[207] XIA, Y., WIESINGER, J. M., MACDIARMID, A. G., EPSTEIN, A. J., Camphorsulfonic Acid Fully Doped Polyaniline Emeraldine Salt: Conformations in Different Solvents Studied by an Ultraviolet/Visible/Near-Infrared Spectroscopic Method. **Chemistry of Materials**, v. 7, p.443-445, 1995.

[208] DAASCH, L., SMITH, D., Infrared spectra of phosphorus compounds. **Analytical Chemistry**, v. 23, p.853-868, 1951.

[209] KWON, H., SEO, S. W., KIM, T. G., LEE, E. S., LANH, P. T., YANG, S., RYU, S., KIM, J. W., Ultrathin and Flat Layer Black Phosphorus Fabricated by Reactive Oxygen and Water Rinse. **ACS Nano**, v., 2016.

[210] TRCHOVÁ, M., ŠEDĚNKOVÁ, I., KONYUSHENKO, E. N., STEJSKAL, J., HOLLER, P., ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, G., Evolution of Polyaniline Nanotubes: The Oxidation of Aniline in Water. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p.9461-9468, 2006.

- [211] TRCHOVÁ, M., STEJSKAL, J., Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, p.1803-1817, 2011.
- [212] CHASE, B., Fourier Transform Raman Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 59, p.881A-889A, 1987.
- [213] COCHET, M., LOUARN, G., QUILLARD, S., BUISSON, J. P., LEFRANT, S., Theoretical and experimental vibrational study of emeraldine in salt form. Part II. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 31, p.1041-1049, 2000.
- [214] BERNARD, M. C., GOFF, A. H.-L., JOIRET, S., ARKOUB, H., SAIDANI, B., Influence of the nature of substituent on the charge mechanisms in substituted polyanilines (SPANI, POMA) studied by Raman and optical spectroscopies. **Electrochimica Acta**, v. 50, p.1615-1623, 2005.
- [215] ŠEDĚNKOVÁ, I., TRCHOVÁ, M., STEJSKAL, J., Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water - FTIR and Raman spectroscopic studies. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p.2147-2157, 2008.
- [216] SILVA, J. E. P. D., FARIA, D. L. A. D., TORRESI, S. I. C. D., TEMPERINI, M. L. A., Influence of Thermal Treatment on Doped Polyaniline Studied by Resonance Raman Spectroscopy. **Macromolecules**, v. 33, p.3077-3083, 2000.
- [217] COCHET, M., MASER, W. K., BENITO, A. M., CALLEJAS, M. A., MARTÍNEZ, M. T., BENOIT, J.-M., SCHREIBER, J., CHAUVET, O., Synthesis of a new polyaniline/nanotube composite: "in-situ" polymerisation and charge transfer through site-selective interaction. **Chemical Communications**, v., p.1450-1451, 2001.
- [218] ABATE, Y., AKINWANDE, D., GAMAGE, S., WANG, H., SNURE, M., POUDEL, N., CRONIN, S. B., Recent Progress on Stability and Passivation of Black Phosphorus. **Advanced Materials**, v. 30, p.1704749, 2018.
- [219] GUSMÃO, R., SOFER, Z., BOUŠA, D., PUMERA, M., Black Phosphorus Synthesis Path Strongly Influences Its Delamination, Chemical Properties and Electrochemical Performance. **ACS Applied Energy Materials**, v. 1, p.503-509, 2018.
- [220] PASSAGLIA, E., CICOGLA, F., LORENZETTI, G., LEGNAIOLI, S., CAPORALI, M., SERRANO-RUIZ, M., IENCO, A., PERUZZINI, M., Novel polystyrene-based nanocomposites by phosphorene dispersion. **RSC Advances**, v. 6, p.53777-53783, 2016.
- [221] LI, D., CASTILLO, A. E. D. R., JUSSILA, H., YE, G., REN, Z., BAI, J., CHEN, X., LIPSANEN, H., SUN, Z., BONACCORSO, F., Black phosphorus polycarbonate polymer composite for pulsed fibre lasers. **Applied Materials Today**, v. 4, p.17-23, 2016.
- [222] ZHANG, J., DING, W., ZHANG, Z., XU, J., WEN, Y., Preparation of black phosphorus-PEDOT:PSS hybrid semiconductor composites with good film-forming properties and environmental stability in water containing oxygen. **RSC Advances**, v. 6, p.76174-76182, 2016.
- [223] OH, M., PARK, S.-J., JUNG, Y., KIM, S., Electrochemical properties of polyaniline composite electrodes prepared by in-situ polymerization in titanium dioxide dispersed aqueous solution. **Synthetic Metals**, v. 162, p.695-701, 2012.

- [224] WANG, L., SOFER, Z., PUMERA, M., Voltammetry of layered black phosphorus: electrochemistry of multilayer phosphorene. **ChemElectroChem**, v. 2, p.324-327, 2015.
- [225] LIN, S., LI, Y., QIAN, J., LAU, S. P., Emerging opportunities for black phosphorus in energy applications. **Materials Today Energy**, v. 12, p.1-25, 2019.
- [226] EDISON, E., SREEJITH, S., LIM, C. T., MADHAVI, S., Beyond intercalation based sodium-ion batteries: the role of alloying anodes, efficient sodiation mechanisms and recent progress. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 2, p.2567-2582, 2018.
- [227] MORTAZAVI, M., YE, Q., BIRBILIS, N., MEDHEKAR, N. V., High capacity group-15 alloy anodes for Na-ion batteries: Electrochemical and mechanical insights. **Journal of Power Sources**, v. 285, p.29-36, 2015.
- [228] HEMBRAM, K., JUNG, H., YEO, B. C., PAI, S. J., KIM, S., LEE, K.-R., HAN, S. S., Unraveling the atomistic sodiation mechanism of black phosphorus for sodium ion batteries by first-principles calculations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, p.15041-15046, 2015.
- [229] NEVES, S., FONSECA, C. P., ZOPPI, R., DE TORRESI, S. C., Polyaniline composites: improving the electrochemical properties by template synthesis. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 5, p.412-418, 2001.
- [230] GENIÈS, E. M., BOYLE, A., LAPKOWSKI, M., TSINTAVIS, C., Polyaniline: A historical survey. **Synthetic Metals**, v. 36, p.139-182, 1990.
- [231] LAPKOWSKI, M., BERRADA, K., QUILLARD, S., LOUARN, G., LEFRANT, S., PRON, A., Electrochemical Oxidation of Polyaniline in Nonaqueous Electrolytes: "In Situ" Raman Spectroscopic Studies. **Macromolecules**, v. 28, p.1233-1238, 1995.
- [232] GROVER, S., GOEL, S., MARICHI, R. B., SAHU, V., SINGH, G., SHARMA, R. K., Polyaniline All Solid-State Pseudocapacitor: Role of Morphological Variations in Performance Evolution. **Electrochimica Acta**, v. 196, p.131-139, 2016.
- [233] HEINZE, J., FRONTANA-URIBE, B. A., LUDWIGS, S., Electrochemistry of Conducting Polymers—Persistent Models and New Concepts. **Chemical Reviews**, v. 110, p.4724-4771, 2010.
- [234] LEE, M. H., KIM, S. J., CHANG, D., KIM, J., MOON, S., OH, K., PARK, K.-Y., SEONG, W. M., PARK, H., KWON, G., LEE, B., KANG, K., Toward a low-cost high-voltage sodium aqueous rechargeable battery. **Materials Today**, v., 2019.
- [235] KIM, D. J., JUNG, Y. H., BHARATHI, K. K., JE, S. H., KIM, D. K., COSKUN, A., CHOI, J. W., An Aqueous Sodium Ion Hybrid Battery Incorporating an Organic Compound and a Prussian Blue Derivative. **Advanced Energy Materials**, v. 4, p.1400133, 2014.
- [236] LIU, Y., QIAO, Y., ZHANG, W., XU, H., LI, Z., SHEN, Y., YUAN, L., HU, X., DAI, X., HUANG, Y., High-performance aqueous sodium-ion batteries with K_{0.27}MnO₂ cathode and their sodium storage mechanism. **Nano Energy**, v. 5, p.97-104, 2014.
- [237] GAO, H., GOODENOUGH, J. B., An Aqueous Symmetric Sodium-Ion Battery with NASICON-Structured Na₃MnTi(PO₄)₃. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, p.12768-12772, 2016.

- [238] WU, X., LUO, Y., SUN, M., QIAN, J., CAO, Y., AI, X., YANG, H., Low-defect Prussian blue nanocubes as high capacity and long life cathodes for aqueous Na-ion batteries. **Nano Energy**, v. 13, p.117-123, 2015.
- [239] BRUSIC, V., ANGELOPOULOS, M., GRAHAM, T., Use of polyaniline and its derivatives in corrosion protection of copper and silver. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 144, p.436-442, 1997.
- [240] JIN, J., ZHENG, Y., HUANG, S.-Z., SUN, P.-P., SRIKANTH, N., KONG, L. B., YAN, Q., ZHOU, K., Directly anchoring 2D NiCo metal–organic frameworks on few-layer black phosphorus for advanced lithium-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, p.783-790, 2019.
- [241] RAHY, A., YANG, D. J., Synthesis of highly conductive polyaniline nanofibers. **Materials Letters**, v. 62, p.4311-4314, 2008.
- [242] POUGET, J., JOZEFOWICZ, M., EPSTEIN, A. E. A., TANG, X., MACDIARMID, A., X-ray structure of polyaniline. **Macromolecules**, v. 24, p.779-789, 1991.
- [243] NURPEISSOVA, A., PARK, D.-I., KIM, S.-S., SUN, Y.-K., Epicyanohydrin as an interface stabilizer agent for cathodes of Li-ion batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 163, p.A171-A177, 2016.
- [244] JIAO, Y., MUKHOPADHYAY, A., MA, Y., YANG, L., HAFEZ, A. M., ZHU, H., Ion Transport Nanotube Assembled with Vertically Aligned Metallic MoS₂ for High Rate Lithium-Ion Batteries. **Advanced Energy Materials**, v. 8, p.1702779, 2018.
- [245] XIAO, X., SONG, H., LIN, S., ZHOU, Y., ZHAN, X., HU, Z., ZHANG, Q., SUN, J., YANG, B., LI, T., JIAO, L., ZHOU, J., TANG, J., GOGOTSI, Y., Scalable salt-templated synthesis of two-dimensional transition metal oxides. **Nature Communications**, v. 7, p.11296, 2016.
- [246] LIU, M., MIAO, Y.-E., ZHANG, C., TJIU, W. W., YANG, Z., PENG, H., LIU, T., Hierarchical composites of polyaniline–graphene nanoribbons–carbon nanotubes as electrode materials in all-solid-state supercapacitors. **Nanoscale**, v. 5, p.7312-7320, 2013.
- [247] WILSON, E. B., The Normal Modes and Frequencies of Vibration of the Regular Plane Hexagon Model of the Benzene Molecule. **Physical Review**, v. 45, p.706-714, 1934.
- [248] PING, Z., GERHARD E. NAUER, B., NEUGEBAUER, H., THEINER, J., NECKEL, A., Protonation and electrochemical redox doping processes of polyaniline in aqueous solutions: Investigations using in situ FTIR-ATR spectroscopy and a new doping system. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 93, p.121-129, 1997.
- [249] TRCHOVA, M., SEDENKOVA, I., TOBOLKOVA, E., STEJSKAL, J., FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, p.179-185, 2004.
- [250] SEDENKOVA, I., TRCHOVA, M., BLINOVA, N. V., STEJSKAL, J., In-situ polymerized polyaniline films. Preparation in solutions of hydrochloric, sulfuric, or phosphoric acid. **Thin Solid Films**, v. 515, p.1640-1646, 2006.

APÊNDICE – TABELAS E FIGURAS COMPLEMENTARES

TABELAS	PÁGINA
TABELA A1. BANDAS ENCONTRADAS NO ESPECTROS RAMAN ($\lambda = 532$ nm).	148
TABELA A2. BANDAS ENCONTRADAS NOS ESPECTROS INFRAVERMELHO.	149

FIGURAS	PÁGINA
FIGURA A1. MODOS VIBRACIONAIS DE ACORDO COM WILSON.	150

TABELA A1. BANDAS ENCONTRADAS NOS ESPECTROS RAMAN ($\lambda = 532$ nm).

Frequência (cm⁻¹) ($\lambda = 532$ nm)	Atribuição
416	Def. C-C fora do plano (16a)
520	Def. C-C fora do plano (16b) ^[195]
576	Vibração das unidades fenoxazina ^[195]
814	Def. C-N-C de aminas ^[195]
880	Def. do anel benzenóide no plano (1) ^[200]
1168	Def. β (C-H) em anéis quinóides (9a') ^[195]
1194	Def. β (C-H) em anéis benzenóides (9a') ^[195]
1252	ν (C-N) – unidades polarônicas ^[195]
1340	ν (C~N ⁺) – pôlarons localizados ^[195]
1413	Vibração de estruturas fenazina ^[200]
1489	ν (C=N) em unidades quinóides diimina desprotonadas ^[195]
1510	ν (C=N) em unidades quinóides protonadas ^[195]
1568	ν (C-C) de estruturas intermediárias entre quinóides e benzenóides ^[198]
1586	ν (C=C) em anéis quinóides (8a') ^[195]
1624	ν (C-C) em anéis benzenóides (8a') ^[195]

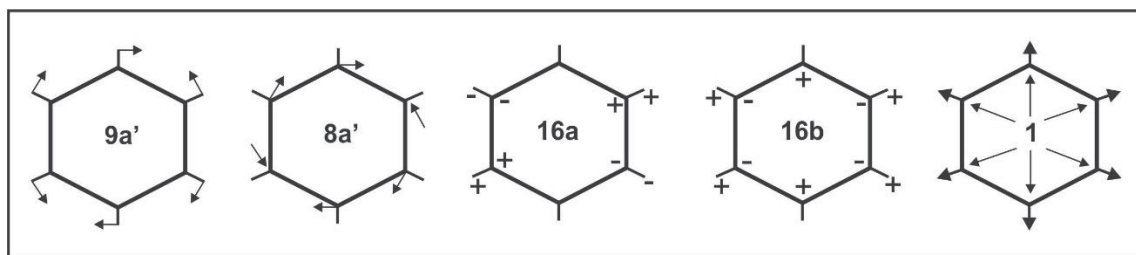
FONTE: O autor (2020).

Os termos em parênteses se referem às notações de Wilson^[247] para os modos vibracionais das espécies aromáticas indicadas.

TABELA A2. BANDAS ENCONTRADAS NOS ESPECTROS INFRAVERMELHO.

Frequência (cm⁻¹) (λ = 532 nm)	Atribuição
802	Def. C-H fora do plano em anéis 1,4 substituídos ^[248]
822	Def. C-H fora do plano ^[198]
882	Def. C-H fora do plano ^[198]
1148	Vibração da estrutura (-NH ⁺ =) ^[248]
1245	ν(C-N ⁺) ^[249]
1300	ν(C-N) de pôlarons deslocalizados ^[249]
1498	ν(C=C) em anéis quinoides ^[249, 250]
1575	ν(C-C) em anéis benzenóides ^[249, 250]
1609	ν(C=C) em pôlarons ^[249, 250]

FONTE: O autor (2020).

FIGURA 1A. MODOS VIBRACIONAIS DE ACORDO COM WILSON.FONTE: Adaptado de Wilson.^[247]